

Edelmetallbeladene Aluminiumhydroxidfluoride als neue heterogene Katalysatoren

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des akademischen Grades  
d o c t o r   r e r u m   n a t u r a l i u m  
(Dr. rer. nat.)  
im Fach Chemie  
eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I  
der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl. Chem. Katharina Teinz

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin  
Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I  
Prof. Stefan Hecht, PhD

Gutachter:     1. Prof. Dr. E. Kemnitz  
                  2. Prof. Dr. T. Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 22.08.2012

## Kurzfassung

Hauptaufgabe dieser Promotionsarbeit war es, eine neue Sol-Gel basierte Syntheseroute zur Darstellung edelmetallbeladener (Pd, Pt, Ag und Au) Aluminiumhydroxidfluoride zu entwickeln. Derartige Katalysatoren besitzen sowohl Lewis- als auch Brønsted-saure, sowie hydrogenierungsaktive Zentren. Solche multifunktionellen Katalysatoren können für mehrstufige Umsetzungen von Substraten in Eintopfverfahren eingesetzt werden. Das Potential der dargestellten Katalysatoren wurde in der zweistufigen Umsetzung von Citronellal zu Mentholen und der dreistufigen Reaktion von Citral zu Mentholen gezeigt.

Frühere Arbeiten zeigten bereits, dass die Sol-Gel-Reaktion von Aluminiumisopropoxid mit Flusssäure zu Aluminiumhydroxidfluoriden mit einstellbarer Lewis- und Brønstedacidität führt [1]. Die Herausforderung für diese Arbeit bestand darin, unter Verwendung solcher Aluminiumhydroxidfluoridxeroge als Trägermaterial, eine Tieftemperatur-Syntheseroute zu hydrogenierungsaktiven, edelmetallhaltigen (Pd, Pt, Ag und Au) Katalysatoren zu entwickeln. Die eingesetzte Syntheseroute besteht aus einer Kombination aus Sol-Gel-Synthese und reduktiver Ablagerungspräzipitation: *In situ* Reduktion ausgewählter Edelmetallprecursoren im Aluminiumhydroxidfluoridsol unter Rückflussbedingungen mit Wasserstoff oder Hydrazin führt zur Bildung von Edelmetallpartikeln im Nanometerbereich (2-100nm, abhängig vom Edelmetall und dessen Konzentration) auf der Oberfläche der Solpartikel. Durch diese Tieftemperatur- *in situ*- Reduktion bleiben die Lewis- und Brønsted-sauren Zentren der Aluminiumhydroxidfluoride erhalten und zudem wird eine hohe Metalldispersion garantiert. Die erhaltenen edelmetallbeladenen Xeroge können ohne weitere Behandlung als Katalysatoren eingesetzt werden.

Die katalytischen Fähigkeiten der edelmetallbeladenen Aluminiumhydroxidfluoride wurden durch katalytische Umsetzung von Citronellal oder Citral unter Wasserstoffatmosphäre überprüft. Die palladium- und platinhaltigen Katalysatoren katalysierten sowohl die Isomerisierung von Citronellal zu Isopulegolen (Lewis- und Brønsted-saure Zentren notwendig) als auch Hydrogenierungsreaktionen. Palladium erwies sich als hydrogenierungsselektiv bzgl. C=C-Doppelbindungen, während Platin auch die Carbonylgruppe angriff. Menthole wurden mit den palladium- und platinhaltigen Aluminiumhydroxidfluoriden, ausgehend vom Citronellal (Carbonyl-En-Reaktion zu Isopulegolen, gefolgt von Hydrogenierung der C=C-Doppelbindung) oder Citral (Hydrogenierung der C=C-Doppelbindung des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyds

ergibt Citronellal, gefolgt von der Carbonyl-En-Reaktion zu Isopulegolen und der Hydrogenierung der C=C-Doppelbindung) erhalten, wodurch die multifunktionelle Performance der Katalysatoren bewiesen werden konnte. Die silberhaltigen Aluminiumhydroxidfluoride zeigten keine Hydrogenierungsaktivität; wahrscheinlich ist der Silberpartikeldurchmesser mit 20nm noch zu hoch. Goldhaltige Xerogele waren nur bei sehr niedriger Goldkonzentration (0.1mol%) hydrogenierungsaktiv. Citral wird zu Citronellal und einigen weiteren Hydrogenierungsprodukten umgesetzt, jedoch wurden weder Isopulegole noch Menthole gebildet. Sämtliche Resultate wurden detailliert diskutiert und mögliche Erklärungen herausgearbeitet.

Schlagworte: Sol-Gel-Synthese, Fluoride, Aluminiumhydroxidfluorid, Palladium, Platin, Gold, Citronellal, Citral, Menthol

## Abstract

The main aim of this thesis was to develop a new sol gel based synthesis route to noble metal loaded (Pd, Pt, Ag and Au) aluminium hydroxide fluorides. These catalysts provide Lewis as well as Brønsted acidity and hydrogenation ability. Those multifunctional catalysts can be used for multi step conversions of substrates performed in a one pot process. The potential of the synthesized catalysts was shown in the two step conversion of citronellal to menthols and in the three step conversion of citral to menthols.

Previous works already showed that sol gel reaction of aluminium isopropoxide with aqueous HF leads to aluminium hydroxide fluorides providing tuneable Lewis and Brønsted acidity [1] . The challenge for this work was to develop a low temperature synthesis route to hydrogenation active catalysts using these aluminium hydroxide fluoride xerogels as support for noble metals (Pd, Pt, Ag and Au). The developed route uses a combination of the sol gel synthesis and reduction deposition precipitation: *In situ* reduction of chosen noble metal precursors in the aluminium hydroxide fluoride sol at reflux conditions with hydrogen or hydrazine leads to the formation of noble metal particles in nm range (2-100nm, depending on noble metal and concentration) at the surface of the sol particles. This low temperature *in situ* reduction of the noble metals preserves the Lewis and Brønsted acidic sites of the aluminium hydroxide fluoride and guarantees high metal dispersion. The obtained noble metal loaded xerogels can be used as catalysts without further pre-treatment.

The catalytic abilities of the noble metal loaded xerogels were proven by reacting citronellal or citral under hydrogen atmosphere using those noble metal loaded aluminium hydroxide fluorides as catalysts. The palladium and platinum loaded catalysts were able to catalyse the isomerisation of citronellal to isopulegols (Lewis and Brønsted acidity is necessary) as well as hydrogenation reactions. Palladium was found to be very selective for C=C-double bond hydrogenation, platinum attacks the carbonyl group also. Menthols were obtained with palladium as well as platinum loaded aluminium hydroxide starting from citronellal (carbonyl ene reaction to isopulegols, followed by hydrogenation of C=C-double bond) or citral (hydrogenation of C=C-double of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehyde giving citronellal, followed by carbonyl ene reaction to isopulegols, followed by hydrogenation of C=C-double bond) giving hint for the multifunctional performance of those catalysts. The silver loaded aluminium hydroxide fluorides showed no hydrogenation activity; probably the diame-



ter of the silver particles is with 20nm still to large. Gold loaded xerogels were only at a quite low gold concentration (0.1mol%) active for hydrogenation. Citral was converted in to citronellal and some further hydrogenation products, but no formation of isopulegols and menthols was observed. A detailed discussion of theses findings leading to a possible explanation is given.

Keywords: sol gel synthesis, fluorides, aluminium hydroxide fluoride, palladium, platinum, gold, citronellal, citral, menthol

# Inhaltsverzeichnis

**Kurzfassung** .....Fehler! Textmarke nicht definiert.

**Abstract** ..... **iii**

**Inhaltsverzeichnis**..... **v**

**Abbildungsverzeichnis**..... **viii**

**Tabellenverzeichnis**..... **xi**

**Abkürzungsverzeichnis**..... **xiii**

**1 Einleitung und Zielstellung** ..... **1**

**2 Grundlagen und Literaturüberblick** ..... **5**

2.1 Sol-Gel-Synthese ..... 5

2.1.1 Grundlagen ..... 5

2.1.2 Oxidische Sol-Gel-Synthese ..... 6

2.1.3 Fluorolytische Sol-Gel-Synthese..... 6

2.1.4 Kombinierte Sol-Gel-Synthese: Darstellung von Hydroxidfluoriden..... 7

2.2 Trägern von Edelmetallen: Syntheserouten im Kurzportrait..... 7

2.2.1 Imprägnierung und Trocknung (engl. impregnation and drying) ..... 8

2.2.2 Ablagerungspräzipitation (engl. deposition precipitation) ..... 8

2.2.3 Reduktive Ablagerungspräzipitation (engl. reduction deposition precipitation) ..... 8

2.2.4 Copräzipitation (engl. coprecipitation) ..... 9

2.3 Katalyse: Synthese von Mentholen..... 9

2.3.1 Bedeutung und Eigenschaften von Mentholen ..... 10

2.3.2 Industrielle Gewinnung und Darstellung von L-Menthol ..... 10

2.3.3 Darstellung von Mentholen aus Citronellal ..... 12

2.3.4 Menthol aus Citral (drei Stufen) ..... 17

2.4 Grundlagen der edelmetallkatalysierten Hydrogenierung von Olefinen, Aldehyden und  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Aldehyden ..... 21

2.4.1 Hydrogenierung von Olefinen und Aldehyden..... 21

2.4.2 Hydrogenierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden ..... 22

2.4.3  $H_2$ -Aktivierung an Pd, Pt, Ag und Au ..... 25

**3 Synthese und Charakterisierung der Katalysatoren**..... **26**

3.1 Aluminiumhydroxidfluoride (AHF) ..... 26

3.1.1 Sol-Gel-Synthese der AHF ..... 26

3.1.2 Thermo- und Elementaranalyse (C, H, F)..... 26

3.1.3	<i>Festkörper-NMR-Spektroskopie (MAS NMR Spektroskopie)</i>	29
3.1.4	<i>Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)</i>	34
3.1.5	<i>Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)</i>	40
3.1.6	<i>Spezifische Oberfläche und Porosität</i>	41
3.1.7	<i>Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)</i>	43
3.1.8	<i>Zusammenfassung der Eigenschaften der AHF</i>	44
3.2	<i>Modifizierte AHF2.1</i>	45
3.2.1	<i>Elementaranalyse (C, H, F)</i>	45
3.2.2	<i>Spezifische Oberfläche und Porosität</i>	46
3.3	<i>Edelmetallbeladenes AHF2.1</i>	47
3.3.1	<i>Erweiterte Sol-Gel-Synthese</i>	47
3.3.2	<i>Elementaranalyse (C, H, F, N, Cl)</i>	49
3.3.3	<i>Spezifische Oberfläche und Porosität</i>	50
3.3.4	<i>Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)</i>	52
3.3.5	<i>Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)</i>	53
3.3.6	<i>H<sub>2</sub>-Chemisorption</i>	66
3.3.7	<i>Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)</i>	68
3.3.8	<i>Zusammenfassung der wichtigsten Eigenschaften</i>	68
<b>4</b>	<b>Katalyse</b>	<b>70</b>
4.1	<i>Aluminiumhydroxidfluoride: Citronellal → Isopulegole</i>	70
4.1.1	<i>Flüssigphasenkatalyse</i>	70
4.1.2	<i>In situ Katalyse: IR-Spektroskopie mit Citronellal</i>	72
4.2	<i>Edelmetallbeladenes AHF2.1: Citronellal</i>	76
4.2.1	<i>Flüssigphasenkatalyse: Citronellal → Isopulegole</i>	76
4.2.2	<i>Flüssigphasenkatalyse im Autoklaven: Citronellal + H<sub>2</sub></i>	78
4.2.3	<i>In situ Katalyse: IR-Spektroskopie mit Citronellal + H<sub>2</sub></i>	83
4.3	<i>Edelmetallbeladenes AHF2.1: Citral + H<sub>2</sub> (im Autoklaven)</i>	89
4.4	<i>Zusammenfassung</i>	91
<b>5</b>	<b>Diskussion: Zusammenhang zwischen Eigenschaften und katalytischem Verhalten der Katalysatoren</b>	<b>92</b>
5.1	<i>Isomerisierung von Citronellal: Acidität der AHF</i>	92
5.2	<i>Citronellal + H<sub>2</sub>: Natur, Konzentration und Morphologie der Edelmetalle</i>	93
5.2.1	<i>H<sub>2</sub>-Aktivierung</i>	93
5.2.2	<i>Hydrogenierungsselektivitäten der Pd- und Pt-AHF2.1</i>	93
5.3	<i>Citral + H<sub>2</sub>: Hydrogenierungsselektivität der Pd- und Pt-AHF2.1</i>	96
5.4	<i>Spezialfall Au-AHF2.1</i>	96
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>101</b>
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>103</b>

7.1	Synthesen.....	103
7.1.1	Synthese der AHF.....	103
7.1.2	Synthese der EM-AHF2.1 .....	103
7.2	Analytische Methoden .....	104
7.2.1	Gaschromatographie (GC).....	104
7.2.2	Thermoanalyse .....	106
7.2.3	Elementaranalyse (C, H, N, F, Cl).....	106
7.2.4	Festkörper MAS NMR Spektroskopie .....	106
7.2.5	Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie).....	107
7.2.6	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) .....	107
7.2.7	Stickstoff-Sorptionsisothermen .....	108
7.2.8	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) .....	108
7.2.9	H <sub>2</sub> -Chemisorption.....	108
7.3	Verwendete Chemikalien .....	109
7.3.1	Gase.....	109
7.3.2	Flüssigkeiten.....	109
7.3.3	Feststoffe .....	109
7.4	Katalyse.....	110
7.4.1	Citronellal im Thermomixer (eine Stufe) .....	110
7.4.2	Citronellal im Autoklaven (zwei Stufen) .....	110
7.4.3	Citral im Autoklaven (drei Stufen).....	110
<b>Literaturverzeichnis .....</b>		<b>xiv</b>

# Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Schematische Darstellung der Sol-Gel-Synthese (Ia: Kolloidbildung, Ib: Gelbildung, II: Trocknung, III: überkritische Trocknung).....	5
Abb. 2: Reaktionsmechanismen der Hydrolyse von M – OR.....	6
Abb. 3: Kondensationsprozesse der oxidischen Sol-Gel-Synthese.....	6
Abb. 4: Fluorolytische Sol-Gel-Synthese: Fluorolyse und Verbrückung .....	7
Abb. 5: Stereoisomere des Menthols.....	10
Abb. 6: Darstellung von Mentholen nach Haarmann und Reimer.....	11
Abb. 7: Darstellung von L-Menthol nach dem Takasago-Prozess .....	11
Abb. 8: Carbonyl-En-Reaktion .....	13
Abb. 9: Übergangszustände der Isopulegole .....	13
Abb. 10: Darstellung von Mentholen aus Citronellal und mögliche Nebenreaktionen.....	15
Abb. 11: Darstellung von Mentholen aus Citral und mögliche Nebenreaktionen .....	18
Abb. 12: Hydrogenierung von Olefinen nach Horiuti und Polanyi.....	21
Abb. 13: Reaktionsmechanismen der H-Addition an $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde.....	22
Abb. 14: $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde mit zunehmendem sterischen Anspruch .....	23
Abb. 15: Sol-Gel-Synthese der AHF(3-x) .....	26
Abb. 16: Thermogravimetrie (TG) von AHF3.0 (schwarz), AHF2.1 (rot) und AHF1.1 (blau). (Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die TG-Kurven um je -20% versetzt angeordnet.).....	27
Abb. 17: Differenzthermoanalyse von AHF3.0 (schwarz), AHF2.1 (rot) und AHF1.1 (blau). (Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die DTA-Kurven um je +35 $\mu$ V versetzt angeordnet.).....	27
Abb. 18: $^{27}\text{Al}$ MAS NMR Spektren der Aluminiumhydroxidfluoride (links: Gesamtspektren, rechts: zentrale Signale) .....	30
Abb. 19: $^{19}\text{F}$ Spin Echo MAS NMR Spektren der Aluminiumhydroxidfluoride (L0 steht für die Anzahl der verstrichenen Rotorperioden zwischen $\pi/2$ und $\pi$ -Puls) .....	31
Abb. 20: $^1\text{H}$ Spin Echo MAS NMR Spektren der Aluminiumhydroxidfluoride (L0 steht für die Anzahl der verstrichenen Rotorperioden zwischen $\pi/2$ und $\pi$ -Puls) .....	33
Abb. 21: IR-Spektren (KBr-Pressling) von AHF3.0 (schwarz), AHF2.1 (rot) und AHF1.1 (blau) .....	34
Abb. 22: IR-Spektren (Selbsttragender Pressling) von AHF3.0 (schwarz), AHF2.1 (rot) und AHF1.1 (blau).....	35
Abb. 23: IR-Differenzspektren von AHF2.1 mit adsorbiertem Pyridin (L- lewissaure Zentren/koordinativ, BH- schwache brønstedsaure Zentren/Wasserstoffbrücken, BH $^+$ - mittelstarke brønstedsaure Zentren/protoniertes Pyridin).....	37
Abb. 24: IR-Differenzspektren von AHF1.1 mit adsorbiertem Pyridin (L- lewissaure Zentren/koordinativ, BH- schwache brønstedsaure Zentren/Wasserstoffbrücken, BH $^+$ - mittelstarke brønstedsaure Zentren/protoniertes Pyridin) .....	38
Abb. 25: IR-Differenzspektren von AHF2.1 mit adsorbiertem CD $_3$ CN.....	39

Abb. 26: IR-Differenzspektren von AHF1.1 mit adsorbiertem CD <sub>3</sub> CN.....	40
Abb. 27: Röntgendiffraktogramm von hydrolysiertem, kristallisiertem AHF2.1 (die grauen Linien repräsentieren die Reflexlagen von AlF <sub>1.65</sub> (OH) <sub>1.35</sub> *xH <sub>2</sub> O (PDF card 18-24)).	41
Abb. 28: Adsorptions- und Desorptionsisothermen (N <sub>2</sub> , 77K) der AHF.....	42
Abb. 29: CTEM-Aufnahmen von AHF2.1 (Probe: 0.5%Au-AHF2.1): links: 20.000x, rechts: 50.000x .....	43
Abb. 30: HRTEM-Aufnahme von AHF2.1 (Probe: 0.5%Pt-AHF2.1, 50.000x) .....	43
Abb. 31: Sol-Gel-Synthese mit reduktiver Ablagerungspräzipitation.....	48
Abb. 32: Röntgendiffraktogramme der 1.0%EM-AHF2.1 .....	52
Abb. 33: STEM-Aufnahme von 1.0%Pd <sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> -AHF2.1 (100.000x) .....	54
Abb. 34: STEM-Aufnahme von 1.0%Pd <sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> -AHF2.1 (500.000x) .....	54
Abb. 35: Partikelgrößenverteilung für 1.0%Pd <sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> -AHF2.1 (39 Partikel, durchgezogene Linie + runde Marker), 0.5%Pd <sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> -AHF2.1 (41 Partikel, gestrichelte Linie + runde Marker), 1.0%Pd <sub>H<sub>2</sub></sub> -AHF2.1 (32 Partikel, durchgezogene Linie + quadratische Marker) und 0.5%Pd <sub>H<sub>2</sub></sub> -AHF2.1 (43 Partikel, gestrichelte Linie + quadratische Marker).....	56
Abb. 36: HRTEM-Aufnahmen von 1%Pd <sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> -AHF2.1 (500.000x) .....	57
Abb. 37: STEM-Aufnahme von 1.0%Pt-AHF2.1 (100.000x) .....	58
Abb. 38: STEM-Aufnahme von 1.0%Pt-AHF2.1 (500.000x) .....	58
Abb. 39: STEM-Aufnahme 0.5%Pt-AHF2.1 kontrastinvertiert (2.000.000x) .....	59
Abb. 40: Partikelgrößenverteilung der größeren Primärpartikel und Agglomerate von 1%Pt- AHF2.1(131 Partikel) .....	60
Abb. 41: HRTEM-Aufnahmen von 0.5%Pt-AHF2.1 (links) und 1.0%Pt-AHF2.1 (rechts) (500.000x) .....	60
Abb. 42: STEM-Aufnahme von 1.0%Ag-AHF2.1 (100.000x).....	61
Abb. 43: STEM-Aufnahme von 1.0%Ag-AHF2.1 (500.000x).....	61
Abb. 44: Partikelgrößenverteilung der Aggregate von 1%Ag-AHF2.1 (63 Partikel).....	63
Abb. 45: HRTEM-Aufnahmen von 1%Ag-AHF2.1 (500.000x).....	63
Abb. 46: STEM-Aufnahme von 1.0%Au-AHF2.1 (100.000x) .....	64
Abb. 47: Partikelgrößenverteilung für 1%Au-AHF2.1 (85 Partikel, durchgezogene Linie) und 0.5%Au-AHF2.1 (222 Partikel, gestrichelte Linie) .....	65
Abb. 48: HRTEM-Aufnahmen von 1%Au-AHF2.1 (500.000x).....	65
Abb. 49: Katalytische Reaktion von Citronellal mit den modifizierten AHF2.1: Umsatz von Citronellal (blau), Selektivität zu Isopulegolen (rot) und Diastereoselektivität zu (±)- Isopulegol .....	71
Abb. 50: Gasphasen IR-Spektrum von Citronellal (schwarz) und Isopulegolen (rot). .....	73
Abb. 51: IR-Differenzspektren von AHF2.1 mit Citronellal ( <i>in situ</i> Katalyse).....	74
Abb. 52: IR-Differenzspektren von AHF1.1 mit Citronellal ( <i>in situ</i> Katalyse).....	75
Abb. 53: Übergangszustand der Bildung von L-Isopulegol aus Citronellal an AHF. ....	76

Abb. 54: Katalytische Reaktion von Citronellal mit EM-AHF2.1: Umsatz von Citronellal (blau), Selektivität zu Isopulegolen (rot) und Diastereoselektivität zu (±)-Isopulegol .....	77
Abb. 55: Katalytische Reaktion von Citronellal mit EM-AHF2.1 unter 10bar H <sub>2</sub> : Umsatz von Citronellal (blau) im Vergleich zur H <sub>2</sub> -freien Reaktion (grün) .....	79
Abb. 56: Katalytische Reaktion von Citronellal mit EM-AHF2.1 unter 10bar H <sub>2</sub> : Selektivität zu Mentholen (blau), 3,7-Dimethyloctanal (rot), 3,7-Dimethyloctanol (grün) und Citronellol (violett) .....	79
Abb. 57: Katalytische Reaktion von Citronellal mit EM-AHF2.1 unter 10bar H <sub>2</sub> : Selektivität zu Isopulegolen (blau) und Mentholen (rot) im Vergleich zur Selektivität zu Isopulegolen der H <sub>2</sub> -freien Reaktion (grün) .....	80
Abb. 58: IR-Differenzspektren der Pd <sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> -AHF2.1 mit Citronellal (schwarz) und Citronellal + H <sub>2</sub> (rot) nach dreistündiger Reaktionszeit. ....	84
Abb. 59: IR-Differenzspektren der Pd <sub>H<sub>2</sub></sub> -AHF2.1 mit Citronellal (schwarz) und Citronellal + H <sub>2</sub> (rot) nach dreistündiger Reaktionszeit. ....	85
Abb. 60: IR-Differenzspektren der Pt-AHF2.1 mit Citronellal (schwarz) und Citronellal + H <sub>2</sub> (rot) nach dreistündiger Reaktionszeit. ....	86
Abb. 61: IR-Differenzspektren der Ag-AHF2.1 mit Citronellal (schwarz) und Citronellal + H <sub>2</sub> (rot) nach dreistündiger Reaktionszeit. ....	87
Abb. 62: IR-Differenzspektren der Au-AHF2.1 mit Citronellal (schwarz) und Citronellal + H <sub>2</sub> (rot) nach dreistündiger Reaktionszeit. ....	88
Abb. 63: Katalytische Reaktion von EM-AHF2.1 mit Citral und H <sub>2</sub> : Citralumsatz (schwarz), Selektivität zu Citronellal (blau), Isopulegolen (rot), Mentholen (grün), 3,7-Dimethyloctanal (violett), 3,7-Dimethyloctanol (braun) und Citronellol (orange) ...	89
Abb. 64: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus zur Hydrogenierung $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen an Au(I) .....	99
Abb. 65: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus zur Hydrogenierung $\alpha, \beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen an Au(I)-O <sub>2</sub> .....	100
Abb. 66: Beispielchromatogramm .....	106

## Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Al:F-Verhältnis, C-, H-, F-Gehalt, molare Masse und Summenformeln der AHF (die eingeklammerten Werte entsprechen den aus der Summenformel berechneten)...	28
Tab. 2: Auswertung der $^{19}\text{F}$ Spin echo MAS NMR Experimente (* mittels Simulation bestimmt, ( $\delta_{\text{iso}}$ )-Zuordnung fraglich: möglicherweise terminale F-sites von unterkoordinierten Al-Einheiten) .....	32
Tab. 3: Auswertung der $^1\text{H}$ Spin Echo Experimente (( $\delta_{\text{iso}}$ )-wahrscheinlich im Untergrund vorhandene Signale) .....	33
Tab. 4: Zuordnung der IR-Adsorptionsbanden der AHF [66,67].....	35
Tab. 5: Übersicht über die IR-Banden ( $\text{cm}^{-1}$ ) von an saure Zentren adsorbiertem Pyridin (* Wellenzahl verschiebt sich mit steigender Lewisacidität zu höheren Werten) .....	36
Tab. 6: Spezifische Oberfläche ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) der AHF (Der Wert für AHF3.0 hat nur eingeschränkte Gültigkeit.).....	42
Tab. 7: Zusammenfassung der wichtigsten Eigenschaften der AHF .....	44
Tab. 8: C-, H-, -F-Gehalt und berechnete Summenformeln der modifizierten AHF2.1 (die eingeklammerten Werte entsprechen den aus der Summenformel berechneten)...	45
Tab. 9: Spezifische Oberflächen der modifizierten AHF2.1 (alle wurden refluxiert) .....	46
Tab. 10: Fotoaufnahmen vom Syntheseverlauf von 0.1%Au-AHF2.1 und 1.0%Pd-AHF2.1 .	48
Tab. 11: C-, H-, -F-Gehalt und berechnete Summenformeln der edelmetallbeladenen AHF2.1 (die eingeklammerten Werte entsprechen den aus der Summenformel berechneten) .....	49
Tab. 12: Spezifische Oberflächen (in $\text{m}^2/\text{g}$ ) der edelmetallbeladenen AHF2.1 .....	50
Tab. 13: STEM-Aufnahmen der $\text{Pd}_{\text{N}_2\text{H}_4}$ -AHF2.1 .....	55
Tab. 14: STEM-Aufnahmen von der $\text{Pd}_{\text{H}_2}$ -AHF2.1 .....	56
Tab. 15: STEM-Aufnahmen der Pt-AHF2.1 .....	59
Tab. 16: STEM-Aufnahmen der Ag-AHF2.1 .....	62
Tab. 17: STEM-Aufnahmen der Au-AHF2.1 .....	64
Tab. 18: Aus den Partikelverteilungen berechnete mittlere Partikelgröße. ....	66
Tab. 19: Ergebnisse der $\text{H}_2$ -Chemisorption.....	68
Tab. 20: Zusammenfassung der Eigenschaften der EM-AHF2.1 .....	69
Tab. 21: Katalytische Reaktion von Citronellal mit den AHF: Umsatz (C) von Citronellal, Selektivität (S) zu Isopulegolen und Diastereoselektivität (DS) zu ( $\pm$ )-Isopulegol....	70
Tab. 22: Zuordnung der IR-Banden von Citronellal und Isopulegolen .....	73
Tab. 23: Vergleich der Banden der IR-Differenzspektren mit Citronellal von AHF2.1 und AHF1.1 („beide“: Citronellal und Isopulegole, (x): Differenz zur Gasphase).....	76
Tab. 24: Vergleich der IR-Banden von Citronellal (Cit) [65] , Isopulegolen (Isop) [65] , Mentholen (Menth) [65] , 3,7-Dimethyloctanal (Dmal), 3,7-Dimethyllocatanol (Dmol) [65] und Citronellol (Citol) [65] (+' Schwingung vorhanden, -' Schwingung nicht vorhanden). ....	83
Tab. 25: Vergleich: Acidität der AHF mit Ergebnissen der Citronellalisomerisierung .....	92



Tab. 26: Vergleich: EM-Eigenschaften mit Hydrogenierungselektivitäten (Dmal: 3,7-Dimethyloctanal, Dmol: 3,7-Dimethyloctanol, Citol: Citronellol) .....	95
Tab. 27: Zusammenfassung der Katalyseergebnisse der Au-AHF2.1 .....	98
Tab. 28: Detaillierte Syntheseparameter der EM-AHF2.1 .....	104
Tab. 29: Parameter des verwendeten Gaschromatographieprogrammes .....	104
Tab. 30: Retentionszeiten .....	105

## Abkürzungsverzeichnis

Abb.	<b>A</b> bbildung
AHF	<b>A</b> luminium <b>h</b> ydroxid <b>f</b> luorid(e)
BET	Modell von <b>B</b> runauer, <b>E</b> mmet und <b>T</b> eller
C	<i>engl.</i> <b>c</b> onversion (Umsatz)
CTEM	<i>engl.</i> conventional TEM
D	Dispersionsgrad des Edelmetalls
d	Durchmesser
DS	<b>D</b> iastereoselektivität
DTA	<b>D</b> ifferenz <b>t</b> hermo <b>a</b> nalysen
EM	<b>E</b> del <b>m</b> etall
ESI-MS	<i>engl.</i> <b>E</b> lectron <b>S</b> pray <b>I</b> onisation <b>M</b> ass <b>S</b> pectrometry
FID	<b>F</b> lamm <b>e</b> ionisations <b>d</b> etektor
GC	<b>G</b> as <b>c</b> hromatograph(ie)
H <sub>2</sub> -Produkte	Hydrogenierungsprodukte
HAc	Essigsäure
HRTEM	<i>engl.</i> <b>H</b> igh <b>R</b> esolution <b>T</b> EM
IR	<b>I</b> nfrarot
MAS	<i>engl.</i> <b>M</b> agic <b>A</b> ngle <b>S</b> pinning
NMR	<i>engl.</i> <b>N</b> uclear <b>M</b> agnetic <b>R</b> esonance
S	<b>S</b> elektivität
STEM	<i>engl.</i> <b>S</b> canning <b>T</b> EM
Tab.	<b>T</b> abelle
TEM	<b>T</b> ransmissions <b>e</b> lektronen <b>m</b> ikroskopie
TG	<b>T</b> hermo <b>g</b> ravimetrie
THF	<b>T</b> etra <b>h</b> ydro <b>f</b> uran
XPS	<i>engl.</i> <b>X</b> -ray <b>P</b> hotoelectron <b>S</b> pectroscopy
XRD	<i>engl.</i> <b>X</b> -ray <b>D</b> iffraction
$\delta_{\text{iso}}$	Isotrope chemische Verschiebung

# 1 Einleitung und Zielstellung

“Ein Katalysator ist jeder Stoff, der - ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen - deren Geschwindigkeit verändert.“ Wilhelm Ostwald, 1901

Wer kennt diese noch immer gültige Definition für Katalysatoren des Chemikers und Chemienobelpreisträgers (1909) Wilhelm Ostwald nicht [2] . Fast jeder von uns hat bereits in der Schule die Definition des Katalysators gelernt. Doch was unterscheidet Katalysatoren von anderen chemischen Stoffen? Welche chemischen und physikalischen Eigenschaften werden benötigt? Wie ist der Reaktionsmechanismus einer katalytischen Reaktion? Mit diesen und weiteren Fragen haben sich seit Wilhelm Ostwald unzählige Chemiker und Physiker beschäftigt. Obwohl mittlerweile die meisten industriellen Synthesen ohne Katalysatoren kaum durchführbar wären, gibt es nach wie vor keine allgemeingültige Antwort auf diese Fragen, da jede chemische Reaktion anders verläuft und spezifische Anforderungen an den potentiellen Katalysator stellt. Diese Arbeit soll dem Gebiet der heterogenen Katalyse einen kleinen Erkenntnisbeitrag hinzufügen.

Fluor ist das elektronegativste Element überhaupt und diese Tatsache macht Metallfluoride zu besonderen anorganischen Verbindungen. Mit den sehr gut untersuchten Metalloxiden (Sauerstoff ist das zweitelektronegativste Element) haben die Metallfluoride die thermische und chemische Stabilität gemein. Metalloxide können einfach dargestellt werden, und je nach Syntheseroute und Metall hohe Oberflächen sowie Lewis-/Brønsted-Säure-/Base-Eigenschaften besitzen. Für Metallfluoride waren bis vor etwa zehn Jahren solche Eigenschaften nicht erreichbar, da konventionelle Synthesemethoden zu kristallinen Materialien führen. Ein Durchbruch gelang Kemnitz *et al.* im Jahr 2003 mit der Entwicklung der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese [3] . Diese einfache Syntheseroute ermöglicht seitdem die Darstellung röntgenamorpher bzw. nanokristalliner Metallfluoride mit hohen spezifischen Oberflächen und Lewis-sauren/-basischen Eigenschaften. Auf Basis der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese kann z.B. *high-surface*- $\text{AlF}_3$  ( $\sim 250\text{m}^2/\text{g}$ ) dargestellt werden, dessen Lewissäurestärke mit den stärksten Lewissäuren ACF (Aluminiumchloridfluorid) und  $\text{SbF}_5$  vergleichbar ist [4] . Via Sol-Gel-Synthese dargestellte Erdalkalimetallfluoride besitzen moderate Lewis-saure ( $\text{MgF}_2$ ) bis hin zu mittelstarken basischen Zentren ( $\text{BaF}_2$ ) [5] . Kombiniert man die fluorolytische mit der oxidischen (hydrolytischen) Sol-Gel-Synthese, so werden röntgenamorphe bzw. nanokristalline Metallhydroxidfluoride (im Falle von Aluminium [6] ) und hydroxylierte Metallfluori-

de (im Falle von Magnesium [7] ) zugänglich. Die so erhaltenen Xerogele besitzen sowohl Lewis- als auch Brønsted-saure Zentren, deren genaue Charakteristika von den Synthesebedingungen (Konzentration, Stöchiometrie, Temperatur) abhängig ist. Während die Syntheseroute für katalytisch aktives hydroxyliertes  $\text{MgF}_2$  bereits optimiert, die Xerogele sehr ausführlich charakterisiert und als Katalysator getestet wurden (Reviews: [8,9] ), ist dies für die vielfältigen Aluminiumhydroxidfluoride erst ansatzweise geschehen [1,6,10] . Dies macht die via Sol-Gel-Synthese dargestellten Aluminiumhydroxidfluoride weiterhin zu interessanten, potentiell katalytisch aktiven Verbindungen.

Die Edelmetalle Palladium und Platin finden schon lange u.a. als Hydrogenierungskatalysatoren Verwendung. Deren Effizienz konnte durch die Entwicklung der Nanotechnologie erheblich gesteigert werden. Durch Abscheiden der Edelmetalle als Nanopartikel auf geeigneten Trägermaterialien (z.B. Aktivkohle,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) erhöht sich deren Reaktivität aufgrund des Oberflächeneffektes erheblich. Mit Hilfe solcher neuen Synthesemethoden sind auch Silber- und Goldnanopartikel zugänglich. Es zeigte sich, dass die seit jeher als katalytisch inaktiv betrachteten Elemente Silber und Gold als Nanopartikel durchaus Hydrogenierungs- und Oxidationsreaktionen katalysieren können. Dementsprechend jung ist das Forschungsgebiet der Silber- und Goldkatalysatoren und viele Fragen hinsichtlich der Reaktionsmechanismen sind noch ungeklärt. [11]

Kombiniert man nun hydrogenierungsaktive Edelmetalle mit aciden Metallfluoriden mit großer spezifischer Oberfläche, so erhält man multifunktionale Katalysatoren. Im Detail bedeutet dies, dass das Metallfluorid als Träger für die Edelmetallnanopartikel verwendet wird. Mit solchen Katalysatoren lassen sich prinzipiell mehrstufige Synthesen, die sowohl hydrogenierungsaktive Metalle als auch acide Zentren benötigen, in einem Eintopfverfahren durchführen. Auf Grundlage der soeben erläuterten Gegebenheiten wurden für diese Promotionsarbeit folgende Aufgabenstellungen abgeleitet:

- Entwicklung einer Sol-Gel basierten Syntheseroute zu edelmetallbeladenen Metallfluoriden:
  - Sol-Gel-Synthese von Aluminiumhydroxidfluoriden als biacide Katalysatoren und Trägermaterial.
  - Erweiterung der Syntheseroute um die Edelmetalle Pd, Pt, Ag und Au als Nanopartikel auf den Aluminiumhydroxidfluoriden zu trägern. Dabei müs-

sen die biaciden Eigenschaften des Trägers erhalten bleiben, d.h. die sauren Zentren dürfen weder chemisch blockiert noch thermisch zerstört werden. Gelingt die Synthese mit den thermisch instabilen Aluminiumhydroxidfluoriden, so ist diese Syntheseroute auch auf andere Sol-Gel basierte Trägermaterialien anwendbar.

- Ausführliche Charakterisierung der dargestellten Katalysatoren: Eigenschaften des Bulks und der Oberfläche
- Katalytische Testreaktionen
  - Isomerisierung von Citronellal zu Isopulegolen: Diese Carbonyl-En-Reaktion erfordert heterogene Katalysatoren mit Lewis- und Brønsted-sauren Zentren. Aus den dargestellten Aluminiumhydroxidfluoriden wird jenes als Träger für die Edelmetalle ausgewählt, welches diese Reaktion mit der höchsten Ausbeute katalysiert.
  - Umsetzung von Citronellal unter Wasserstoffatmosphäre mit edelmetallbeladenen Aluminiumhydroxidfluoriden: In dieser Reaktion wird die Isomerisierung von Citronellal zu Isopulegolen (mittels Aluminiumhydroxidfluorid katalysiert) mit Hydrogenierungsreaktionen (katalysiert durch Edelmetalle) kombiniert. Im Idealfall entstehen in einem zweistufigen Prozess die für die Industrie interessanten Menthole (Hydrogenierung der entstehenden Isopulegole). Als Nebenreaktion ist mit der direkten Hydrogenierung des Citronellals zu rechnen (Bildung von 3,7-Dimethyloctanal, Citronellole, 3,7-Dimethyloctanol). Dabei liefert die Produktpalette wichtige grundlegende Einblicke u.a. in die Wechselwirkungen zwischen Edelmetall und Träger und die Natur des Edelmetalls.
  - Umsetzung von Citral unter Wasserstoffatmosphäre mit edelmetallbeladenen Aluminiumhydroxidfluoriden: Citral ist ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyd mit einer zusätzlichen endständigen C=C-Bindung. Durch Hydrogenierung der konjugierten C=C-Doppelbindung kann daraus Citronellal erhalten werden. Somit ist es prinzipiell möglich, mittels der edelmetallbeladenen Aluminiumhydroxidfluoride in einem Eintopfverfahren Menthole aus Citral (drei Stufen) darzustellen. Auch hier können aus der letztendlichen Produktpalette wichtige Erkenntnisse für die Grundlagenforschung abgeleitet werden.

- Ableitung möglicher Zusammenhänge zwischen charakteristischen Eigenschaften der Katalysatoren und deren katalytischer Performance.

Anhand der Aufgabenstellung wird deutlich, dass diese Arbeit auf Grundlagenforschung ausgerichtet ist. Es soll eine möglichst breit anwendbare Syntheseroute für edelmetallbeladene Metallfluoride entwickelt werden, das katalytische Potential der so erhaltenen Katalysatoren aufgezeigt und auf Zusammenhänge zwischen den Katalysatoreigenschaften und dessen Performance bei den Testreaktionen eingegangen werden.

## 2 Grundlagen und Literaturüberblick

### 2.1 Sol-Gel-Synthese

#### 2.1.1 Grundlagen

Das Sol-Gel-Verfahren ermöglicht u.a. die Darstellung anorganischer poröser Festkörper. Die Synthese beruht auf der Darstellung eines anorganischen Sols (kolloidale Lösung) bzw. Gels (zweiphasig: anorganisches Netzwerk dessen Poren mit Lösungsmittel oder Luft gefüllt sind) und dessen anschließende Trocknung (Abb. 1). Je nach Trocknungsverfahren können so Xerogele mit teilweise kollabierter Netzwerkstruktur oder mechanisch instabile Aerogele mit vollständig erhaltener Netzwerkstruktur (Poren sind mit Luft bzw. Gas gefüllt) erhalten werden. Von „klassischen“ Syntheserouten wie Fällung, Ablagerungspräzipitation und Kristallisation aus der Schmelze unterscheidet sich die Methode dadurch, dass im Solzustand primär Nanopartikel gebildet werden. Diese bleiben sowohl im nassen als auch im trockenen Gel erhalten. Die Kombination aus Porosität und Nanopartikeln führt zu ungewöhnlich hohen spezifischen Oberflächen der Xerogele. Des Weiteren ist aufgrund des Oberflächeneffektes die Zahl an potentiell katalytisch aktiven, unterkoordinierten Zentren in den Nanopartikeln im Vergleich zu größeren Partikeln deutlich höher. Die Kombination aus großer spezifischer Oberfläche und hoher Anzahl an unterkoordinierten Zentren sind ideale Voraussetzungen für den Einsatz der Xerogele als Katalysatoren. [12,13]

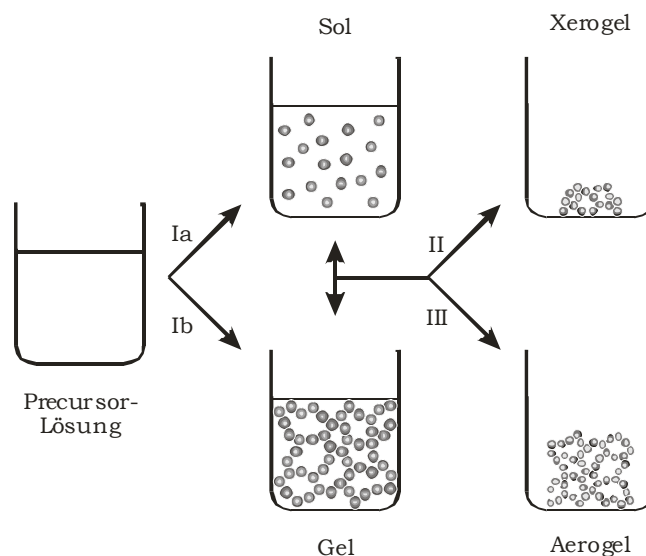


Abb. 1: Schematische Darstellung der Sol-Gel-Synthese  
(Ia: Kolloidbildung, Ib: Gelbildung, II: Trocknung, III: überkritische Trocknung)

### 2.1.2 Oxidische Sol-Gel-Synthese

Klassisch wird die Sol-Gel-Synthese zur Darstellung von Oxiden wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eingesetzt. Der gelöste Precursor (meist Alkoxide, lösliche Oxide oder Hydroxide) wird zunächst hydrolysiert. Der Reaktionsmechanismus ist dabei vom pH-Wert abhängig (Abb. 2). Im Anschluss daran erfolgt die Partikelbildung durch Kondensationsprozesse (Abb. 3). Je nach pH-Wert entstehen unterschiedliche Sol- bzw. Gelstrukturen. Im sauren pH-Bereich ist die Hydrolyse deutlich schneller als die Kondensation, so dass im Sol viele kleine Partikel gebildet werden. Im Basischen hingegen ist die Kondensation schneller als die Hydrolyse, weshalb eher dichte große Partikel entstehen. [12,13]

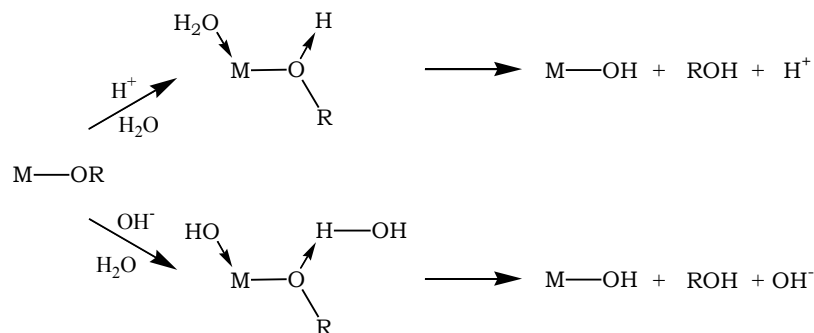


Abb. 2: Reaktionsmechanismen der Hydrolyse von  $\text{M}-\text{OR}$

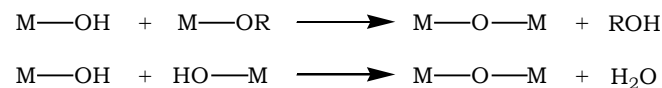


Abb. 3: Kondensationsprozesse der oxidischen Sol-Gel-Synthese

### 2.1.3 Fluorolytische Sol-Gel-Synthese

2003 berichteten Kemnitz *et al.* erstmals über die Darstellung von hochporösem  $\text{AlF}_3$  über einen fluorolytischen Sol-Gel-Prozess [3]. Die sogenannte „Nachfluorierung“ des Xerogels mit einem Chlorfluoralkan führt letztendlich zum so genannten *high surface*- $\text{AlF}_3$  ( $\sim 250\text{m}^2/\text{g}$ ), dessen Lewisacidität mit derjenigen von ACF (Aluminiumchloridfluorid) und  $\text{SbF}_5$  vergleichbar ist [4]. Via Sol-Gel-Synthese dargestellte Erdalkalimetallfluoride besitzen moderate Lewis-saure ( $\text{MgF}_2$ ) bis hin zu mittelstarken basischen Zentren ( $\text{BaF}_2$ ) [5]. Die katalytische Aktivität dieser Metallfluoride beruht auf deren hoher spezifischer Oberfläche und der Anwesenheit unterkoordinierter Zentren. Zudem sind die Xerogele röntgenamorph oder partiell nanokristallin.



Der fluorolytische Sol-Gel-Prozess selbst ist prinzipiell durchaus mit dem oxidischen Sol-Gel-Verfahren vergleichbar: Statt der Hydrolyse von z.B. Metallalkoxiden erfolgt die Fluorolyse (Reaktion mit HF in einem organischen Lösungsmittel) und statt Kondensationsprozessen werden teilweise Fluorbrücken gebildet (Abb. 4). Wichtig zu erwähnen ist, dass auch bei HF-Überschuss immer organische Reste am Metall bzw. im anorganischen Netzwerk verbleiben und als „Strukturstörer“, welche die Kristallisation unterbinden, fungieren. [14]

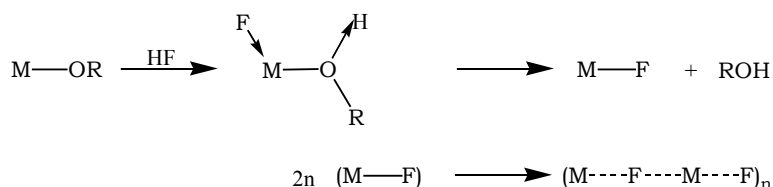


Abb. 4: Fluorolytische Sol-Gel-Synthese: Fluorolyse und Verbrückung

#### 2.1.4 Kombinierte Sol-Gel-Synthese: Darstellung von Hydroxidfluoriden

Die Kombination aus oxidischer und fluorolytischer Sol-Gel-Synthese führt zu Metallhydroxidfluoriden oder hydroxylierten Metallfluoriden. Derartige Verbindungen sind durch klassische Syntheseverfahren fast ausschließlich kristallin darstellbar und damit katalytisch inaktiv. Die Umsetzung von z.B. Metallalkoxiden mit Flusssäure in einem organischen Lösungsmittel via Sol-Gel-Verfahren führt zu röntgenamorphen oder partiell nanokristallinen Xerogelen mit großer spezifischer Oberfläche. Derart dargestellte hydroxylierte Magnesiumfluoride und Aluminiumhydroxidfluoride besitzen sowohl Lewis- als auch Brønstedsaure Zentren, deren Anzahl und Stärke durch Variation der Stöchiometrie und Konzentration der Flusssäure einstellbar sind. Deshalb ist die kombinierte Sol-Gel-Syntheseroute Ideal zur Darstellung biacidischer Katalysatoren auf Fluoridbasis geeignet. Detaillierte Literatur zu hydroxylierten  $\text{MgF}_2$  und Aluminiumhydroxidfluoriden: [1,6,7,8,9,10]

## 2.2 Trägern von Edelmetallen: Syntheserouten im Kurzportrait

Geträgerte Katalysatoren bestehen aus einer katalytisch aktiven Phase, die auf einem Träger dispergiert ist. Aus dieser Tatsache resultieren folgende Anforderungen an die Syntheseroute:

- Der Edelmetallprecursor sollte homogen verteilt sein, um im Endprodukt die Dispersion des Edelmetalls zu garantieren.

- Da die Edelmetallprecursoren sehr kostenintensiv sind, sollte die vollständige Ablagerung des Edelmetalls auf dem Träger gewährleistet werden.
- Zudem sollte die Anzahl der Arbeitsschritte möglichst gering sein. [13]

Im Folgenden werden die gängigsten Syntheserouten vorgestellt.

### 2.2.1 Imprägnierung und Trocknung (*engl. impregnation and drying*)

Aufgrund ihrer Einfachheit und breiten Anwendbarkeit ist diese Methode die industriell am häufigsten angewendete. Der Träger wird mit einer Precursorlösung versetzt (Imprägnierung) und im Anschluss das Lösungsmittel entfernt (Trocknung). Wird der getrocknete Träger mit einer seinem Porenvolumen entsprechenden Menge an Precursorlösung versetzt, so dass die Precursorlösung komplett im Porensystem adsorbiert wird, spricht man von *capillary, dry* oder *incipient wetness* Imprägnierung. Bei der nassen (*wet*) Imprägnierung wird der Träger zunächst suspendiert und diese Suspension anschließend mit einer seinem Porenvolumen entsprechenden Menge Precursorlösung versetzt. Diese Methode ist, im Gegensatz zur trockenen (*dry*) Imprägnierung auch für Granulate und Pellets geeignet. Zur Reduktion des Edelmetalls wird das Produkt entweder calciniert, oder im Wasserstoffstrom bei erhöhten Temperaturen reduziert. Die gewählten Parameter (Precursor, Konzentration und Temperatur) bestimmen letztendlich die Eigenschaften der Katalysatoren. [13]

### 2.2.2 Ablagerungspräzipitation (*engl. deposition precipitation*)

Bei der Ablagerungspräzipitation wird das Metall als Oxid, Hydroxid oder Sulfid in Form kleiner Partikel auf dem Träger abgeschieden. Der Trägersuspension wird der Metallprecursor zugesetzt und dieser durch chemische Reaktion in die gewünschte (unlösliche) Spezies überführt. Die Abscheidung erfolgt dabei ausschließlich an den suspendierten Trägerpartikeln. Auch hier muss das Metall nachträglich bei erhöhten Temperaturen reduziert werden. [13]

### 2.2.3 Reduktive Ablagerungspräzipitation (*engl. reduction deposition precipitation*)

Bei der reduktiven Ablagerungspräzipitation wird der, in der Trägersuspension befindliche, gelöste Edelmetallprecursor chemisch reduziert und dadurch auf dem Träger abgeschieden. Weil die Wechselwirkung zwischen reduziertem Edelmetall und Lösungsmittel gering ist, erfolgt die Ablagerung der Edelmetallkeime an der

Oberfläche des suspendierten Trägermaterials. Da die Reduktion des Edelmetalls irreversibel ist, spielt die Reaktionskinetik des Systems eine sehr wichtige Rolle. Die Reduktion sollte kontrolliert ablaufen, weil bei spontaner Reduktion die Ablagerung und Stabilisierung der Edelmetallkeime auf dem Träger nicht gewährleistet werden kann. Demnach ist die Wahl von Edelmetallprecursor, Reduktionsmittel und Reaktionsbedingungen entscheidend für den Syntheseerfolg. [13] Der große Vorteil dieser Methode ist, dass eine nachträgliche Reduktion des Edelmetallprecursors unter erhöhten Temperaturen entfällt. Dadurch können auch temperaturinstabile Trägermaterialien eingesetzt werden. Nachteilig ist hingegen, dass sich nur die gut reduzierbaren Edelmetalle auf diese Weise tragen lassen.

#### 2.2.4 Copräzipitation (*engl. coprecipitation*)

Bei der Copräzipitation wird das Metall gemeinsam mit dem Support oder dessen Precursor ausgefällt. Nach der Filtration erfolgt noch die Reduktion des Metalls bei erhöhten Temperaturen. Da innerhalb eines Schrittes die chemische(n) Phase(n), der Dispersionsgrad des Metalls, die Oberfläche und Porosität des Trägers, sowie Partikelgröße und -form entstehen, ist die genaue Kontrolle der Prozessparameter (Dosieren, Mischen, Rühren, Temperatur, ...) unabdingbar. Erschwerend kommt hinzu, dass diese Parameter für jedes System erforscht und optimiert werden müssen. Die Reaktionsführung für Syntheserouten die bereits mit einem gut definierten Trägermaterial starten (Imprägnierung, Ablagerungspräzipitation), ist deutlich einfacher. Vorteilhaft hingegen ist die sehr gute Metalldispersion und die Möglichkeit, sehr hohe Metallanteile (60-80%) zu erreichen. Insgesamt wird diese Methode jedoch nur sehr selten für geträgerte Edelmetalle eingesetzt. Aufgrund des hohen Preises für Edelmetallprecursoren werden Katalysatoren mit möglichst niedrigen Metallanteilen bevorzugt, so dass sich der hohe Syntheseaufwand nicht rentiert. [13]

### 2.3 Katalyse: Synthese von Mentholen

Obwohl diese Promotionsarbeit auf Grundlagenforschung ausgelegt ist, wird in diesem Kapitel der Vollständigkeit halber neben den synthesechemischen bzw. für die durchgeführten katalytischen Testreaktionen relevanten Informationen auch auf die industriell bedeutenden Eigenschaften von Mentholen und die bereits eingesetzten Syntheserouten eingegangen.

### 2.3.1 Bedeutung und Eigenschaften von Mentholen

Menthol (1-Methyl-4-isopropylcyclohexan-3-ol) ist ein monocyclisches Monoterpen. Da es drei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, existieren acht Stereoisomere (Abb. 5). Alle besitzen den charakteristischen minzigen Duft und Geschmack, aber nur L-Menthol hat zusätzlich einen physiologisch kühlenden Effekt. Wenn Haut oder Schleimhäute mit L-Menthol in Kontakt kommen setzt ein Kältegefühl ein, unabhängig von der Umgebungstemperatur. Da in Isomerengemischen dieser kühlende Effekt deutlich reduziert ist, wird reines L-Menthol von der Industrie bevorzugt. Es wird in Zahnpasten, zahlreichen Kosmetikprodukten, Süßwaren, Tabak und Arzneimitteln eingesetzt. [15,16]

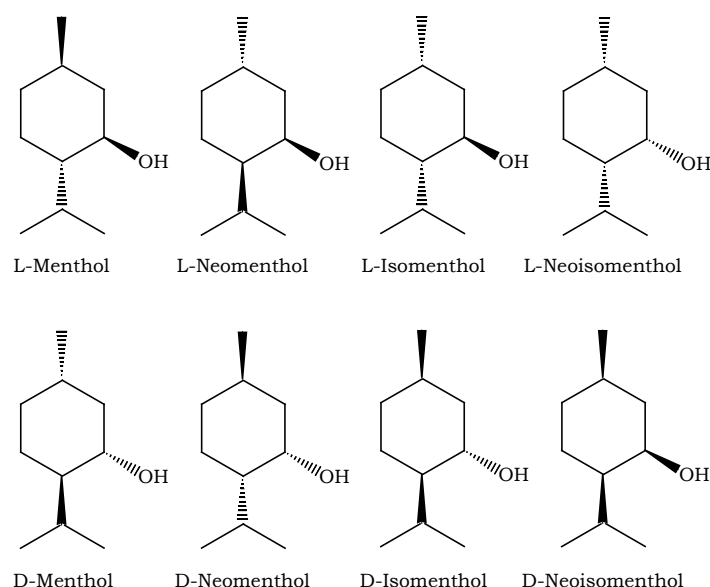


Abb. 5: Stereoisomere des Menthols

### 2.3.2 Industrielle Gewinnung und Darstellung von L-Menthol

Die Mehrheit des L-Menthols wird durch Ausfrieren der Mentholkristalle aus dem Öl der *Mentha arvensis* (Ackermanze, Kornminze) gewonnen. Im Endprodukt verbleiben jedoch geringe Verunreinigungen die zu einem Pfefferminzaroma in den Kristallen führen. Der Hauptproduzent dieses „natürlichen“ Menthols ist China. Allerdings schwankt der Ertrag in Abhängigkeit vom Klima und dem Wettbewerb um Agrarland und Anbauprodukte. Deshalb gewinnen synthetische bzw. partiell synthetische Produktionsverfahren an Bedeutung.[16]

Etwa 1500t synthetisches L-Menthol werden jährlich von der deutschen Firma Haarmann & Reimer (Stand 1999, heute Symrise AG) produziert [17] . Ein Isomerengemisch wird durch Hydrogenierung von Thymol erhalten, welches zuvor durch

Reaktion von *m*-Cresol und Propin dargestellt wird (Abb. 6). Zur Verbesserung der Diastereoselektivität macht man sich zu Nutze, dass sich über einem Kupferchromitkatalysator aus jedem Isomer das gleiche racemische Isomerengemisch mit einem DL-Mentholanteil von 62-64% bilden lässt. Nach der destillativen Trennung der Diastereomere wird L-Menthol durch fraktionierte Umkristallisation aus dem Benzoatester erhalten. Die Rohstoffkosten (*m*-Cresol und Propin) sind gering, jedoch leidet die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens unter den hohen Prozesskosten, die mit der Aufreinigung des Isomerengemisches einhergehen.[16]

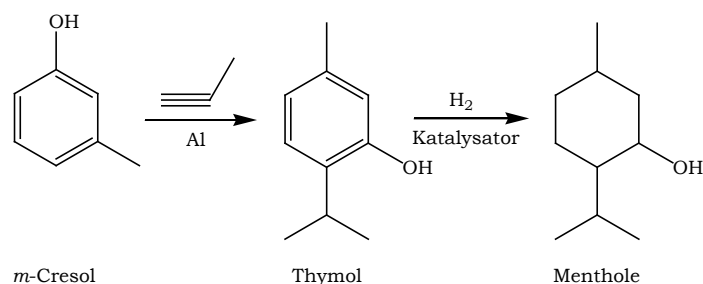


Abb. 6: Darstellung von Mentholen nach Haarmann und Reimer

Etwas weniger L-Menthol (1000t pro Jahr) wird von dem japanischen Unternehmen Takasago International Corporation, nach dem von Ryoji Noyori (Nobelpreis 2001) mit entwickeltem [18] gleichnamigen Takasago-Prozess [19], hergestellt. Das besondere an dieser Route ist, dass innerhalb der ersten vier Stufen isomerenreines D-Citronellal erhalten wird, welches im Anschluss zu L-Isopulegol und letztlich zu L-Menthol umgesetzt werden kann. Die aufwendige Trennung der Mentholenantio

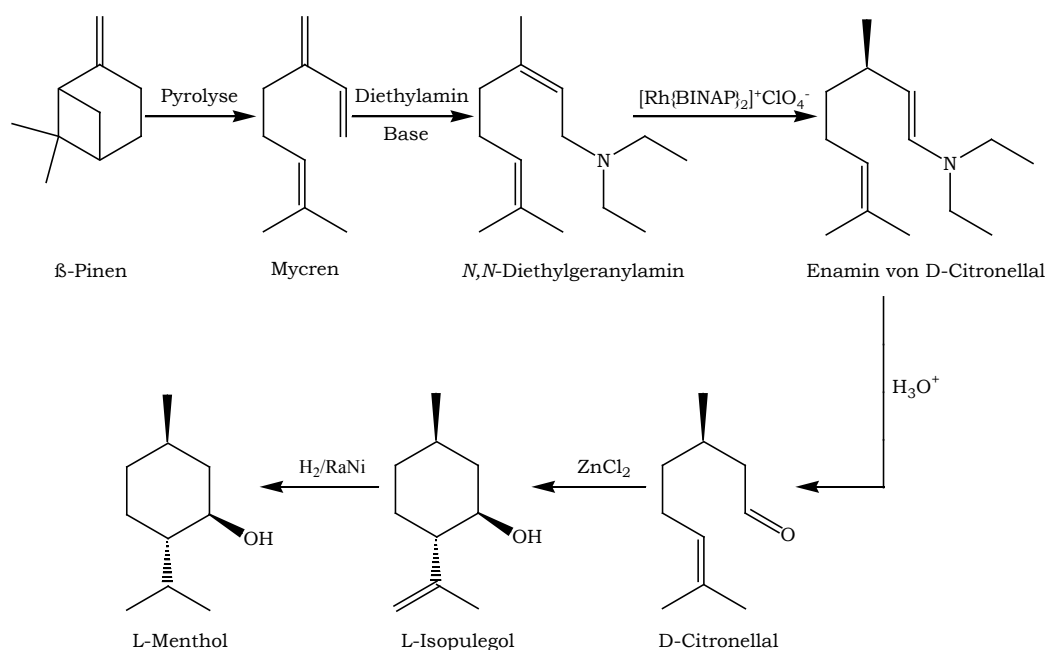


Abb. 7: Darstellung von L-Menthol nach dem Takasago-Prozess

mere entfällt. D-Citronellal lässt sich zwar auch aus Zitronengrasöl isolieren, jedoch ist das Öl verhältnismäßig teuer [15]. Als Ausgangsstoff für die D-Citronellaldarstellung dient  $\beta$ -Pinen, welches kommerziell durch fraktionierte Destillation aus Terpentin isoliert wird [15]. Durch Pyrolyse wird  $\beta$ -Pinen zu Myrcen umgesetzt, welches mit Diethylamin und katalytischen Mengen einer starken Base zu *N,N*-Diethylgeranylamin reagiert (Abb. 7). Mit Hilfe eines chiralen Rh-BINAP Komplexes (2,2'-(Diphenylphosphino)-1,1'-binaphtylrhodium-perchlorat) erfolgt die Isomerisierung zum Enamin des D-Citronellals, aus dem durch saure Hydrolyse D-Citronellal erhalten wird. Mittels Zinkchlorid erfolgt die sehr diastereoselektive Isomerisierung zum L-Isopulegol über eine Carbonyl-En-Reaktion. Die anschließende Hydrogenierung mittels Rayneynickel ergibt letztlich sehr reines L-Menthol. [16]

Da im Takasago-Prozess die mühsame Aufreinigung der Mentholenantimere entfällt, ist die Darstellung von L-Menthol aus D-Citronellal ein interessantes Forschungsgebiet. Die Isomerisierungsreaktion von D-Citronellal zu L-Isopulegol wird klassisch nach Takasago durch stöchiometrische Reaktion mit  $\text{ZnCl}_2$  oder  $\text{ZnBr}_2$  in wässriger Phase durchgeführt. Zwar werden dadurch relativ hohe Diastereoselektivitäten zu L-Menthol erreicht ( $\text{ZnCl}_2$ : 88%,  $\text{ZnBr}_2$ : 94%) allerdings sind die Ausbeuten eher mäßig ( $\text{ZnCl}_2$ : 53%,  $\text{ZnBr}_2$ : 70%) und die entstehende Abfallmenge hoch [20]. 2002 wurde von Takasago das Tris(2,6-triarylphenoxy)aluminium patentiert, welches L-Isopulegol mit einer Ausbeute von 99.3% liefert [21]. Allerdings wird der Katalysator bei der Aufarbeitung mit NaOH zerstört und kann nicht wieder verwendet werden. Um die Umweltverträglichkeit und Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu verbessern, arbeiten zahlreiche Forschungsgruppen daran heterogene Katalysatoren zu entwickeln, die L-Isopulegol aus D-Citronellal mit hoher Ausbeute und Diastereoselektivität darstellen können. Zudem wird daran gearbeitet hydrogenierungsaktive Edelmetalle auf derartigen heterogenen Katalysatoren zu tragen, um L-Isopulegol *in situ* zu L-Menthol zu hydrieren (Kapitel 2.3.3).

### 2.3.3 Darstellung von Mentholen aus Citronellal

#### Carbonyl-En-Reaktion: Isomerisierung von Citronellal zu Isopulegolen

Die Reaktion eines Alkens, welches ein allylisches Wasserstoffatom besitzt („En“), mit einer eine Carbonylgruppe tragenden Substanz („Enophil“), die zur Ausbildung einer neuen Bindung, Migration der En-Doppelbindung und einer 1,5-Wasserstoffumlagerung führt, heißt Carbonyl-En-Reaktion (Abb. 8) [22].

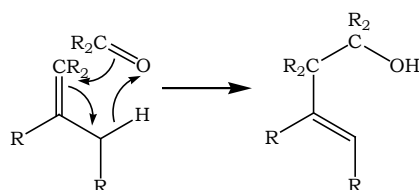


Abb. 8: Carbonyl-En-Reaktion

Citronellal entspricht als Enophil einem aliphatischen Aldehyd. Da derartige Carbonylgruppen eher unreaktiv sind, kann die Carbonyl-En-Reaktion nur bei hohen Temperaturen oder säurekatalysiert durchgeführt werden [23]. Die En-Funktion des Citronellals entspricht einem reaktiven trisubstituiertem Alken. Aufgrund der Nucleophilie des trisubstituierten Alkens ist eine moderate Lewissäurestärke des Katalysators ausreichend [23]. Der Reaktionsmechanismus läuft möglicherweise über kationische Zwischenstufen, wobei nicht klar ist ob es sich um einen schrittweisen oder konzertierten Mechanismus handelt [22,23]. Das typische Diastereomerenverhältnis (Isopulegol (70-75%) >> Neoisopulegol (~20%) > Isoisopulegol > Neoisoisopulegol), welches thermisch und meistens auch säurekatalysiert erhalten wird, lässt sich gut mit einem doppelten (anellierten) sechsgliedrigen Übergangszustand erklären (Abb. 9) [24]: Nur bei DL-Isopulegol befinden sich alle Substituenten in äquatorialer Stellung, bei den anderen Isomeren sind hingegen nur zwei Substituenten in äquatorialer Stellung.

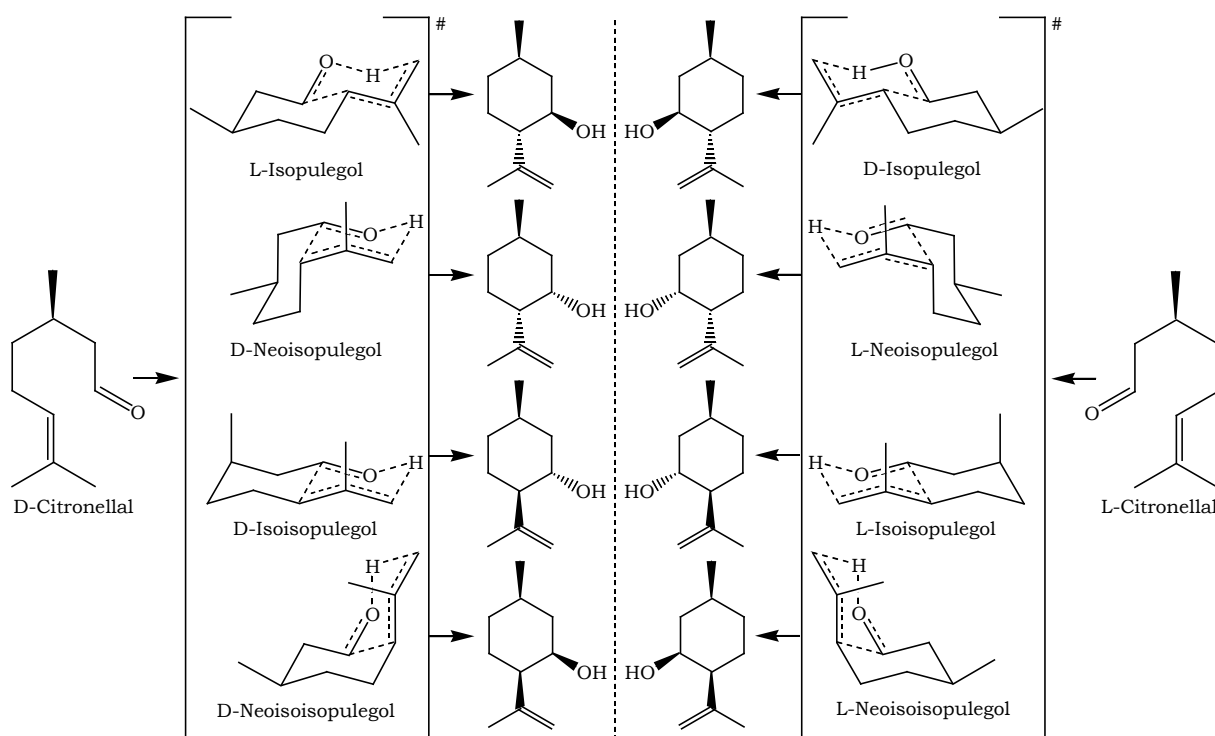


Abb. 9: Übergangszustände der Isopulegole

### Literaturübersicht: Heterogen katalysierte Umsetzung von Citronellal zu Isopulegolen

Dieser Abschnitt soll einen Einblick in die vielfältigen Katalysatorsysteme geben, die bereits erfolgreich als heterogene Katalysatoren in der Cyclisierung von Citronellal zu Isopulegolen eingesetzt wurden. Es wurde versucht, eine möglichst repräsentative Auswahl an Katalysatorsystemen und Arbeitsgruppen auszuwählen.

Chuah *et al.* untersuchten 2001 zahlreiche verschiedene, auf  $\text{ZrO}_2$  basierende Katalysatoren [25]. Die katalytisch aktiven Proben besaßen starke Lewis und schwache Brønsted-Acidität und waren micro- oder mesoporös. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus geht von der Koordination der Carbonylgruppe des Citronellals an ein starkes Lewis-saures Zentrum und dessen anschließende Protonierung durch ein schwaches Brønsted-saures Zentrum aus. Auch starke Lewissäuren waren aktiv, allerdings leidet die Selektivität zu Isopulegolen unter dem Auftreten von Nebenreaktionen.

2003 veröffentlichten Jacob *et al.* eine Arbeit über den lösungsmittelfreien Einsatz von auf  $\text{SiO}_2$  geträgertem  $\text{ZnCl}_2$  als Katalysator unter Mikrowellenbestrahlung [26]. Die Autoren berichten, dass bereits nach kurzen Reaktionszeiten (~10min) hohe Ausbeuten an Isopulegol erzielt wurden.

Mäki-Arvela *et al.* testeten 2004 verschiedene Zeolithe als Katalysatoren [27]. Die Autoren konnten keine direkte Abhängigkeit der Eingangscyclisierungsraten mit der spezifischen Oberfläche und der Konzentration an sauren Zentren feststellen. Jedoch deuten deren Ergebnisse darauf hin, dass eine verminderte Porendiffusion die Cyclisierungsraten deutlich verringert. Die Selektivität zu Isopulegolen lag bei allen Zeolithen bei annähernd 100%. Die Diastereoselektivität bzgl. Isopulegol lag zwischen 55 und 72%, allerdings konnte auch hier keine Abhängigkeit von der Konzentration an sauren Zentren festgestellt werden.

Da Silva *et al.* verwendeten 2004 die auf  $\text{SiO}_2$  geträgerte Heteropolysäure  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (stärkste Heteropolysäure mit Keggin Struktur) erfolgreich als Katalysator für die Cyclisierung von Citronellal [28]. Bereits bei 25°C und einer Reaktionszeit von 30 Minuten konnten hohe Citronellalumsätze und Isopulegolselektivitäten erzielt werden.

2009 wurde von den Arbeitsgruppen Kemnitz und Coman eine Arbeit über die Verwendung via Sol-Gel-Synthese dargestellter, anorganischer Fluoride veröffentlicht [10]. In Abhängigkeit vom Hydroxyierungsgrad des  $\text{MgF}_2$  konnte das Verhältnis mittelstarker Lewis- und Brønsted-saurer Zentren variiert werden. Die Abhängigkeit



des Citronellalumsatzes und der Selektivität zu Isopulegolen von dem Verhältnis der sauren Zentren zueinander wurde aufgezeigt. Zudem wurde auch partiell hydroxyliertes  $HS-AlF_3$  erfolgreich als Katalysator eingesetzt.

### Hydrogenierungen im Citronellal-Isopulegol-System

Soll die Isomerisierung des Citronellals zu Isopulegolen und die Hydrogenierung der Isopulegole zu Mentholen in einem katalytischen Schritt erfolgen, ist das Auftreten zahlreicher Nebenprodukte kaum vermeidbar. Die Wahrscheinlichkeit, dass Katalysatoren, die in der Lage sind die C=C-Doppelbindung der Isopulegole zu Hydrogenieren, ebenso die C=C-Doppelbindung von unumgesetztem Citronellal angreifen, ist hoch. Zudem besteht die Möglichkeit der Hydrogenierung der Carbonylgruppe des Citronellals, was zu weiteren Nebenprodukten führen kann. Einen schematischen Überblick über die möglichen Nebenreaktionen gibt Abb. 10. Anhand dieser

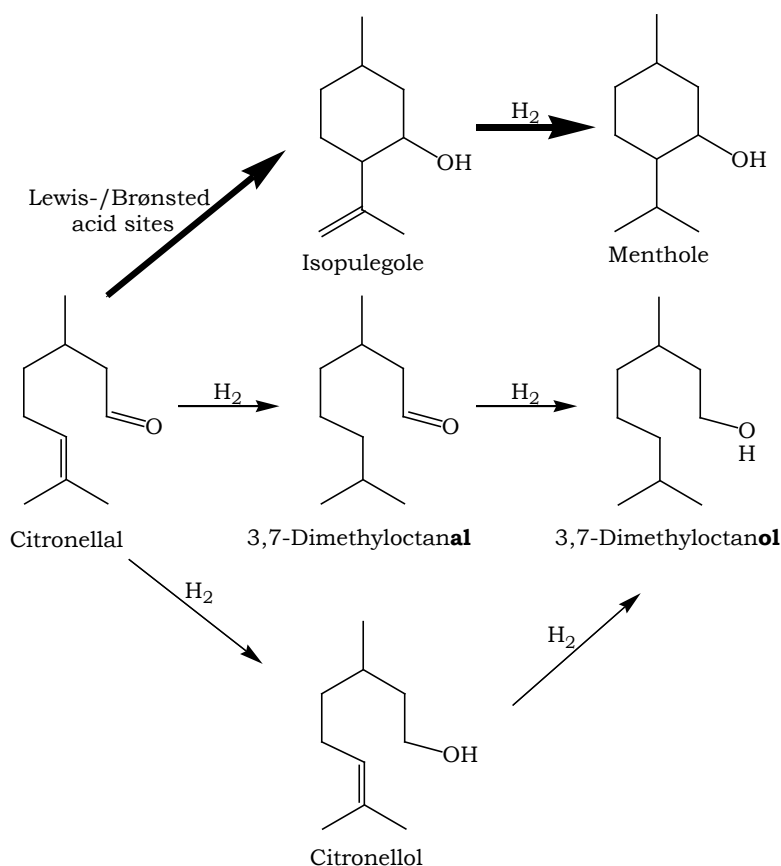


Abb. 10: Darstellung von Mentholen aus Citronellal und mögliche Nebenreaktionen

Übersicht wird deutlich, wie schwierig es ist Katalysatoren zu entwickeln, die Citronellal in einem Arbeitsschritt selektiv zu Mentholen umsetzen. Jedoch ist aus der Sicht der Grundlagenforschung das Auftreten von Nebenreaktionen ebenso interessant, wie die gewünschte Reaktionsroute. Denn diese geben Einblicke in die

Wechselwirkungen zwischen Reaktanden, hydrogenierungsaktivem Metall und Trägermaterial.

Aus sterischer Sicht ist die Hydrogenierung der C=C-Doppelbindung der Isopulegole, aufgrund des geringeren Substitutionsgrades [11] , gegenüber derjenigen des Citronellals bevorzugt. Allerdings müssen im Eintopfverfahren die Isopulegole erst aus dem Citronellal gebildet werden, so dass auch mit der Hydrogenierung des Citronellals zu rechnen ist. Die Hydrogenierung der C=C-Doppelbindung im Citronellal ist wiederum aus thermodynamischer Sicht gegenüber derjenigen der C=O-Gruppe bevorzugt, weshalb mit der Bildung von 3,7-Dimethyloctanal als häufigstes Nebenprodukt zu rechnen ist.

#### Literaturübersicht: Heterogen katalysierte Darstellung von Mentholen aus Citronellal

Dieser Abschnitt soll eine Übersicht über die bereits publizierten Artikel zur Darstellung von Mentholen aus Citronellal in einem Eintopfverfahren geben. Arbeiten die Pd, Pt oder Au (zu Ag wurden bislang keine Publikationen gefunden) beladene Katalysatoren verwendeten, werden im Folgenden kurz zusammengefasst.

Mertens *et al.* publizierten 2006 eine Arbeit über Pt beladenes H-Beta-Zeolith als effektiven Katalysator zur Darstellung von Menthol aus Citronellal [29] . Mit einem 2wt% Pt-H-Beta-Zeolith wurde Citronellal innerhalb von 12h (2.5wt% Katalysator, 80°C, 2.0MPa H<sub>2</sub>) vollständig umgesetzt. Die Wahl des Lösungsmittels hatte einen entscheidenden Einfluss auf die Produktselektivität. So betrug die Ausbeute an Mentholen 93% bei Verwendung von 1,4-Dioxan, aber nur 54% in Toluol. Hauptnebenprodukt war das 3,7-Dimethyloctanol mit 5 bzw. 40%.

2007 veröffentlichten da Silva Rocha *et al.* eine Arbeit über den Einsatz der auf SiO<sub>2</sub> geträgerten und mit Pd beladenen Heteropolysäure H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (siehe [28] ) als Katalysator [30] . Mittels 5%Pd-20%H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> wurde Citronellal innerhalb von 2h (in Cyclohexan, 70°C, 35bar H<sub>2</sub>) vollständig umgesetzt und Menthole mit einer Selektivität von 92% erhalten. Als Nebenprodukte traten hauptsächlich C<sub>20</sub>-Dimere auf.

Die Arbeitsgruppen Kemnitz und Coman veröffentlichten 2010 einen Artikel (Negoi *et al.* [31] ) über den Einsatz von Au/MgF<sub>2</sub> als Katalysator zur Mentholsynthese. Das partiell hydroxylierte MgF<sub>2</sub> (siehe [10] ) wurde mittels Imprägnierung und anschließender Calcination bei 100-150°C mit 4wt% Au beladen. Es stellte sich heraus, dass Au(0) (im Au/MgF<sub>2</sub>-150°C) komplett hydrogenierungsinaktiv war während oxidierte Au-Spezies (Au(I), Au(III)) im Au/MgF<sub>2</sub>-100°C) die gebildeten Isopulegole zu

Mentholen hydrogenierten. Es wurde ein Reaktionsmechanismus postuliert in dem Au(III) die eigentliche hydrogenierungsaktive Spezies darstellt und während der Hydrogenierungsreaktion in Au(I) überführt wird. Au(I) kann, nach der Verwendung des Katalysators, an Luft wieder zu Au(III) reoxidiert und der Katalysator erneut eingesetzt werden. Es wurde nicht publiziert ob reine Au(III)/MgF<sub>2</sub>-Phasen (Verwendung des uncalcinierten imprägnierten Katalysators) ebenso reaktiv sind, wie die reoxidierten Au/MgF<sub>2</sub>-100°C Katalysatoren.

Cirujano et al. publizierten in diesem Jahr (2012) eine Arbeit über den Einsatz von mit 0.3wt% Pd beladenem MIL-101 (ein MOF- *metal organic framework*) als Katalysator [32]. In der Eintopfreaktion von Citronellal unter 0.8MPa H<sub>2</sub> bei 80°C in Cyclohexan wurden nach 16h Menthole mit 34%iger Selektivität erhalten, während das 3,7-Dimethyloctanol Hauptprodukt war.

Neben Pd, Pt und Au wurden auch andere Metalle eingesetzt (v.a. Ni [33,34], Ir [35,36] und Ru [37,38], Ir [35,36] und Ru [37,38]). Da diese im Rahmen dieser Dissertation jedoch nicht verwendet wurden, wird auf eine ausführliche Literatürübersicht verzichtet.

#### 2.3.4 Menthol aus Citral (drei Stufen)

##### Darstellung von Mentholen aus Citral

Basierend auf der zweistufigen Darstellungsmethode von Mentholen aus Citronellal, befassen sich einige Arbeitsgruppen in jüngster Zeit mit der dreistufigen Darstellung von Mentholen aus Citral. Citral entspricht dem  $\alpha,\beta$ -ungesättigtem Citronellal und lässt sich durch Hydrogenierung leicht zu diesem umsetzen. Es ist ein gut zugänglicher und relativ preiswerter erneuerbarer Rohstoff der hauptsächlich durch Destillation aus Zitronengrasöl gewonnen wird, in dem es zu 70-80% enthalten ist [39]. Damit könnte diese Syntheseroute in Zukunft eine Alternative zu den etablierten Prozessen darstellen. Genau wie bei der Mentholsynthese aus Citronellal, wird versucht Katalysatoren zu entwickeln, die Citral in einem Arbeitsschritt selektiv zu Mentholen umsetzen. Dies ist eine noch größere Herausforderung als beim Citronellal, da jedes der beiden Citralisomere gleich an drei Stellen hydrogeniert werden kann und somit zahlreiche weitere Nebenprodukte auftreten können (Abb. 11). Jedoch gilt auch hier, dass aus der Sicht der Grundlagenforschung auch die Nebenreaktionen wichtige Erkenntnisse über die Wechselwirkungen zwischen Reaktanden, hydrogenierungsaktivem Metall und Trägermaterial liefern und geringe

Mentholausbeuten nicht zwangsweise mit „schlechten“ Ergebnissen gleichzusetzen sind.

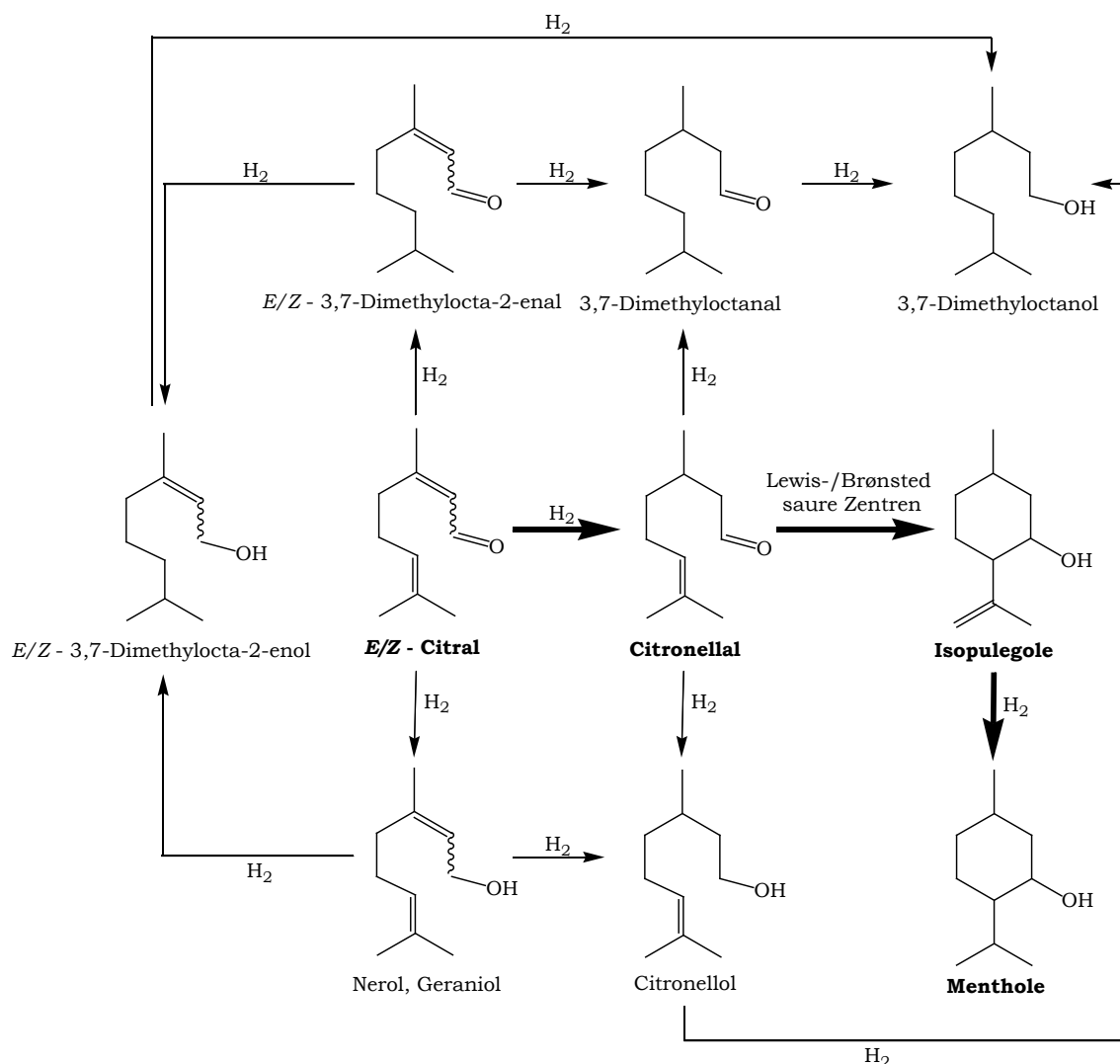


Abb. 11: Darstellung von Mentholen aus Citral und mögliche Nebenreaktionen

Citral ist ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Aldehyd mit einer zusätzlichen C=C-Doppelbindung. Aus thermodynamischen und kinetischen Aspekten ist die Hydrogenierung der in Konjugation zur C=O-Gruppe stehenden C=C-Doppelbindung bevorzugt, so dass die meisten Katalysatoren Citral mit hoher Selektivität zum Citronellal umsetzen sollten [11].

#### Literaturübersicht: Heterogen katalysierte Darstellung von Mentholen aus Citral

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Publikationen zusammengefasst, die mit geträgerten Pd- oder Pt-Katalysatoren die Darstellung von Mentholen aus Citral beschreiben. Der Einsatz geträgerter Au und Ag Katalysatoren wurde nach heutigem Wissensstand noch nicht publiziert.

Mäki-Arvela *et al.* publizierten 2005 eine Arbeit u.a. über die Verwendung von auf dem Zeolith H-MCM-41 geträgertem Pd als Katalysator [40]. Bei vollständigem Citralumsatz wurden Menthole mit einer Selektivität von 44% erhalten. Als Nebenprodukte wurden 3,7-Dimethyloctanal und 3,7-Dimetyloctanol gebildet. Damit bildete Pd gemeinsam mit Ni am selektivsten Menthole aus Citral.

2007 wurde von Trasarti *et al.* eine Arbeit über den Einsatz von auf zeolithischen oder oxidischen Trägern abgeschiedenem Pd, Pt und anderen Metallen als Katalysatoren veröffentlicht [41]. Auf SiO<sub>2</sub> geträgert (keine Bildung von Isopulegolen aus Citronellal) war Pd selektiv zum 3,7-Dimethyloctanal (über Citronellal als Zwischenstufe), Pt hingegen bildete selektiv Citronellol (über Citronellal oder Nerol/Geraniol als Zwischenprodukt). Auch auf acidem HBEA geträgertes Pd bildete hauptsächlich 3,7-Dimethyloctanal (~30%) und nur 20% Menthol. Die Schlussfolgerung der Autoren ist, dass weder Pt noch Pd geeignet sind, um Citral in einem Eintopfverfahren selektiv zu Menthol umzusetzen.

Anhand dieser beiden so eben vorgestellten Publikationen zeigt sich bereits, dass die Produktselektivität des Metalls von dessen Träger abhängig ist und generelle Vorhersagen für solche Systeme nahezu unmöglich sind.

Neben Pd und Pt wurden u.a. auch geträgerte Ni [40], Ir [40], Ru [40], Co [41], Cu [41], und Zr [42] Katalysatoren getestet. Da diese Metalle jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet wurden, wird auf eine detaillierte Literaturübersicht verzichtet.

#### Literaturübersicht: Hydrogenierungsprodukte des Citrals

Nicht nur Menthole, auch die Hydrogenierungsprodukte des Citrals sind ein interessantes Forschungsgebiet. Zahlreiche Arbeitsgruppen haben sich bereits mit dem Einsatz von geträgerten (nicht-acide Träger) monometallischen Pd-, Pt-, Ag- und Au-Katalysatoren befasst. Da diese Arbeiten wichtige Erkenntnisse über das Hydrogenierungsverhalten der Edelmetalle und Wechselwirkungen mit den Trägern liefern, wird auch hierfür eine kurze Literaturübersicht erstellt.

Aramendía *et al.* untersuchten 1997 die Hydrogenierung von Citral an auf SiO<sub>2</sub>/AlPO<sub>4</sub> geträgerten Pd-Katalysatoren [43]. Das Hauptprodukt war 3,7-Dimethyloctanal, welches über Citronellal als Zwischenstufe aus Citral gebildet wurde. Damit erwies sich Pd als selektiv bzgl. der Hydrogenierung von C=C-Bindungen.

Milone *et al.* veröffentlichten 2002 eine Arbeit über den Einsatz von Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Hydrogenierungskatalysator [44] . Diese erwiesen sich als hydrogenierungsselektiv bzgl. der C=O-Gruppe des Citrals. Laut den Autoren ist dieses Ergebnis sowohl auf die Natur des Metalls (Au) als auch auf den unterstützenden Einfluss des Eisens zurückzuführen.

2005 wurde von Aumo *et al.* eine Publikation veröffentlicht, in der verschiedene Pt-Aktivkohle Katalysatoren eingesetzt wurden [45] . Während Pt auf Aktivkohlegewebe selektiv die C=O-Gruppe des Citronellals hydrogenierte, griff Pt auf „normaler“ Aktivkohle bevorzugt die C=C-Bindungen des Citrals und des daraus entstehenden Citronellals an. Die Autoren vermuten, dass für die Selektivitätsunterschiede entweder die Pt-Partikelgröße oder das verstärkte Auftreten von starken Metall-Träger-Wechselwirkungen (SMSI-Effekt<sup>1</sup>) im Aktivkohlegewebe verantwortlich sind.

2009 veröffentlichten Steffan *et al.* eine Arbeit über den Einsatz von Ag/SiO<sub>2</sub> als Hydrogenierungskatalysator für Citral [46] . Dieser erwies sich als hydrogenierungsselektiv für die C=O-Gruppe, so dass v.a. die allylischen Alkohole Nerol und Geraniol gebildet wurden (S=84%). Die Autoren begründen die Selektivität mit Hilfe zahlreicher Studienergebnisse die mit Ag-Katalysatoren an Acrolein durchgeführt wurden: An der Ag-Oberfläche befindliche O-Spezies können unter reduktiven Bedingungen elektropositive Zentren generieren und damit die C=O-Gruppe aktivieren. Zudem verstärken diese O-Spezies die Dissoziation von molekularem Wasserstoff. Auch die im Vergleich zu konventionellen Hydrogenierungsmetallen wie Pd insgesamt schwächere Wechselwirkung von Ag mit Wasserstoff trägt wohl zu dessen Chemoselektivität bei.

Ekou *et al.* studierten sowohl Pt/TiO<sub>2</sub> (2011) als auch Pt/Ti-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2012) Katalysatoren in der Hydrogenierung von Citral [47,48] . Die Autoren fanden heraus, dass eine erhöhte Anzahl an generierten Fehlstellen im Trägermaterial (hier v.a. TiO<sub>2-x</sub>, x<2) zur Aktivierung der C=O-Gruppe und damit zu dessen Hydrogenierung durch Pt beiträgt (SMSI-Effekt<sup>1</sup>).

<sup>1</sup> SMSI-Effekt (*strong metal support interaction*): Beeinflusst die Selektivität der Hydrogenierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen. Wenn oxidische, partiell reduzierbare Träger wie TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> und Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verwendet werden, kann bei hohen Reduktionstemperaturen (~500°C) neben dem aktiven Metallpartikel der Träger partiell reduziert werden. Die dadurch entstehenden Defekte befinden sich an der Grenzfläche zwischen Metall und Träger. Diese Defekte wirken als Lewisäuren und tragen damit zur Koordination des Carbonylsauerstoffes bei, wodurch die Carbonylgruppe leichter hydrogeniert werden kann. [11] Ertl, G.; Knözinger, H. und Weitkamp, J. (2008): Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 9783527312412

## 2.4 Grundlagen der edelmetallkatalysierten Hydrogenierung von Olefinen, Aldehyden und $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigten Aldehyden

Im vorherigen Kapitel wurde auf die Komplexität der in dieser Arbeit untersuchten katalytischen Systeme eingegangen. Um die Resultate besser zu verstehen, sollen in diesem Kapitel die Grundlagen der edelmetallkatalysierten Hydrogenierung von Olefinen, Aldehyden und  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Aldehyden behandelt werden. Vorgestellt werden die Reaktionsmechanismen, die Chemoselektivität der eingesetzten Edelmetalle (Pd, Pt, Ag und Au), sowie der Einfluss von Metallmorphologie als auch mögliche Wechselwirkungen mit dem Träger. Zudem wird kurz auf die Aktivierung von molekularem Wasserstoff an den untersuchten Edelmetallen eingegangen.

### 2.4.1 Hydrogenierung von Olefinen und Aldehyden

#### Reaktionsmechanismus

Bereits 1934 wurde von Horiuti und Polanyi für die Hydrogenierung von Olefinen ein zweistufiges Reaktionsschema gemäß des Langmuir-Hinschelwood-Mechanismus vorgeschlagen (Abb. 12). Der Reaktand wird via  $\pi$ - oder  $\sigma$ -Anbindung an der Katalysatoroberfläche adsorbiert und durch Addition eines chemisorbierten H-Atoms in das halbhydrogenierte Intermediat überführt. Dieses kann hierbei als ein adsorbiertes Alkylradikal gesehen werden. Durch Addition eines weiteren chemisorbierten H-Atoms entsteht das Reaktionsprodukt, welches nun desorbiert wird. Auch die Hydrogenierung anderer ungesättigter funktioneller Gruppen (z.B. Carbonyl) erfolgt im Wesentlichen gemäß diesem Reaktionsschema. [11]

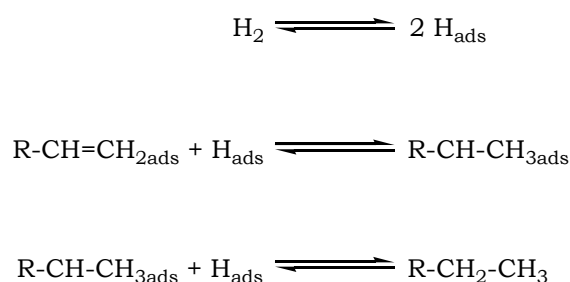


Abb. 12: Hydrogenierung von Olefinen nach Horiuti und Polanyi

#### Chemoselektivität - Natur der Edelmetalle

Sowohl Pd als auch Pt wird häufig für die Hydrogenierung von C=C- und C=O-Gruppen eingesetzt. Sind beide funktionelle Gruppen im Molekül vorhanden so

hydrogeniert im Allgemeinen Pt selektiver die Carbonylfunktion und Pd überwiegend die C=C-Doppelbindung. [11]

Um Hydrogenierungen mit Au durchführen zu können ist eine Partikelgröße von 1-10nm notwendig. Durch die verhältnismäßig geringe Hydrogenierungsaktivität der Au-Katalysatoren lässt sich z.B. 1,3-Butadien selektiv in Buten überführen. [49] .

#### 2.4.2 Hydrogenierung von $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden

Die selektive Hydrogenierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden zu ungesättigten Alkoholen (Hydrogenierung der C=O-Gruppe) oder gesättigten Aldehyden (Hydrogenierung der C=C-Bindung) ist von kommerzieller Relevanz (Feinchemikalien, Pharmazeutika) und hat ebenso großes Interesse in der Grundlagenforschung geweckt. Viele Konzepte, die an  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden untersucht wurden, lassen sich ebenso auf monofunktionale Olefine und Aldehyde übertragen.

##### Reaktionsmechanismus

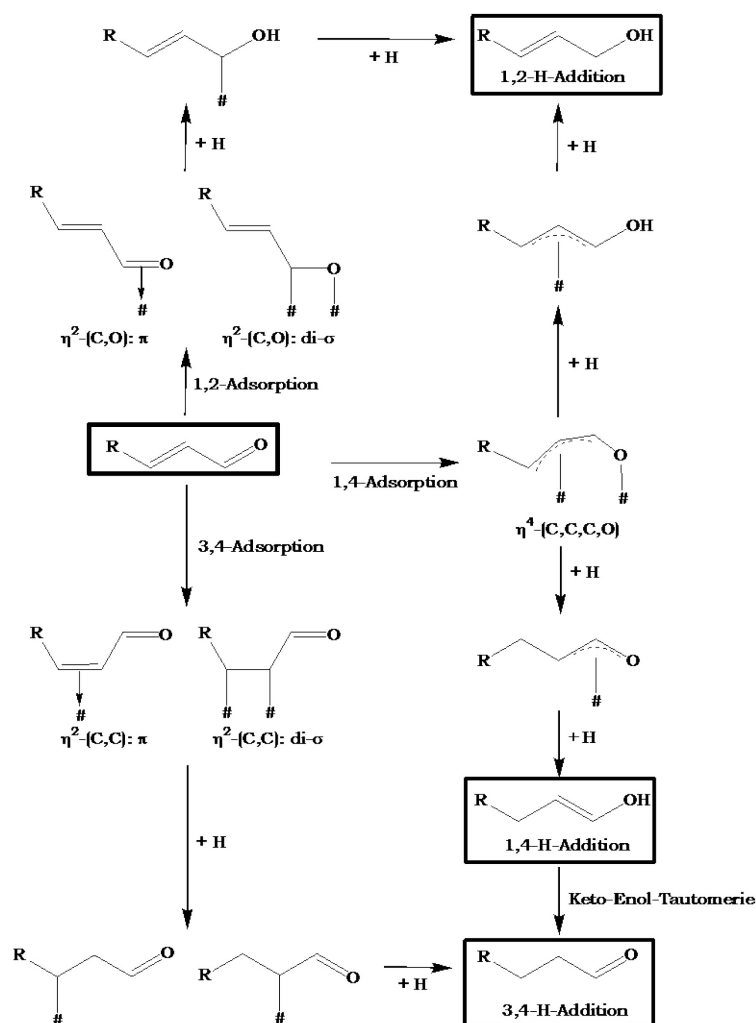


Abb. 13: Reaktionsmechanismen der H-Addition an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde



Genau wie bei Olefinen und Aldehyden erfolgt die schrittweise Addition von adsorbierten H-Atomen an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde gemäß dem Horiuti-Polanyi-Mechanismus (Abb. 13, siehe auch: Abb. 12). Entscheidend für die Produktselektivität ist, welche Oberflächenspezies gebildet wird. Dies ist wiederum von der Natur des Metalls, dessen Partikelmorphologie, dem Trägermaterial und dem sterischen Anspruch der Substituenten abhängig. [11]

#### Chemoselektivität - Natur der Edelmetalle, Metallmorphologie und Trägermaterial

Bei der Beurteilung der Chemoselektivität von Edelmetallen an  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden ist der Substitutionsgrad der olefinischen Doppelbindung zu beachten. Die Selektivität zum ungesättigten Alkohol steigt mit zunehmendem sterischen Anspruch der Substituenten der C=C-Bindung (Abb. 14). [11]

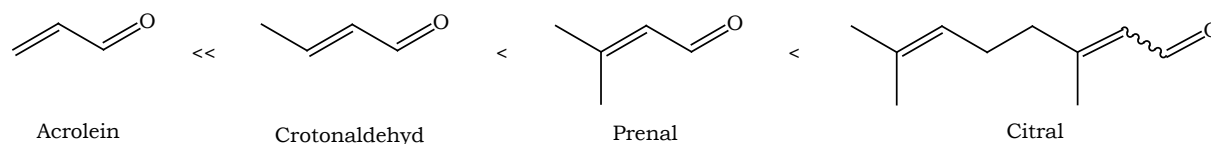


Abb. 14:  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde mit zunehmendem sterischen Anspruch

Thermodynamisch und kinetisch gesehen ist die Hydrogenierung der C=C-Doppelbindung gegenüber derjenigen der Carbonyl-Gruppe bevorzugt. Deshalb hydrogenieren konventionelle monometallische Katalysatoren die z.B. Pd oder Pt auf nicht-reduzierbaren Trägern enthalten vornehmlich die C=C-Bindung. Theoretischen Berechnungen zufolge ist die hohe Selektivität (auch wenn sterisch anspruchsvolle Substituenten zu gegen sind) von Pd zu gesättigten Aldehyden auf einen  $\eta^4$ -gebundenen Adsorptionsmodus und die damit einhergehende 1,4-Addition zurückzuführen (über die Keto-Enol-Tautomerie entsteht so der gesättigte Aldehyd). Mit Pt lassen sich, in Abhängigkeit von der Struktur des Reaktanden und des Trägers, durchaus moderate Selektivitäten zu ungesättigten Alkoholen erzielen. DFT und semiempirische erweiterte Hückel Rechnungen legen nahe, dass die Selektivität zu ungesättigten Alkoholen mit der d-Bandbreite der Metalle korreliert werden kann. Die d-Bandbreite selbst ist abhängig von der Elektronendichte und der damit verbundenen d-Orbitalbesetzung. Mit steigender d-Bandbreite (Pd < Pt < (Ir, Os)) erhöht sich die repulsive (abstoßende) vier-Elektronenwechselwirkung des Metalls mit der C=C-Bindung, wobei sich die Wechselwirkung des Metalls mit der C=O-Gruppe verstärkt. Dadurch wird die zur Bildung von ungesättigten Alkoholen führende 1,2-H-Addition erleichtert. Außerdem wurde herausgefunden, dass die Adsorption  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde an Pd und Pt struktursensitiv ist: An Pt(111) wird 1,2-Adsorption, an Pd(110) und Stufen von Pt(111) 3,4-Adsorption und an Pd(111) und

Pt(110) 1,4-Adsorption beobachtet. Zudem steigt die Selektivität zum ungesättigten Alkohol mit steigender Pt-Partikelgröße. Dies lässt sich damit erklären, dass sich mit steigender Partikelgröße die Elektronendichte der d-Orbitale erhöht und somit die repulsive vier-Elektronenwechselwirkung mit der C=C-Doppelbindung verstärkt wird. Zudem verringert sich mit steigender Partikelgröße die Anzahl an Ecken und Kanten, während der Anteil an Pt(111)-Flächen ansteigt so dass auch aus geometrischen Gründen die C=O-Adsorption erleichtert wird. Die repulsive vier-Elektronenwechselwirkung, und damit auch die Selektivität zum ungesättigten Alkohol, wird durch elektronenliefernde Trägermaterialien (z.B. Graphit) erhöht. Auch Lewis-saure Zentren tragen zur Aktivierung der C=O-Gruppe bei und führen zur Erhöhung der Selektivität zum ungesättigten Alkohol (siehe auch SMSI-Effekt Fußnote 1 auf Seite 20). Sterische Einschränkungen, die vom Porensystem des Trägermaterials herrühren (insbesondere bei Zeolithen), können die Adsorptionsgeometrie ebenfalls beeinflussen so dass z.B. nur noch eine end-on Konfiguration möglich ist und damit nur noch die C=O-Gruppe aktiviert werden kann. [11]

Ag und Au spielen im Vergleich zu den „klassischen“ Hydrogenierungsmetallen eine Außenseiterrolle. Unter bestimmten Bedingung sind Ag- und Au-Katalysatoren in der Lage, die einfachsten Homologen in der Serie der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyde (Acrolein und Crotonaldehyd) mit ungewöhnlich hohen Selektivitäten zum ungesättigten Alkohol zu hydrogenieren. An Ag(110) wurde beobachtet, dass elektropositive Oberflächenzentren und die Anwesenheit von O-Spezies an der Ag-Oberfläche die Koordination der C=O-Gruppe begünstigen. Zudem ist die Selektivität zum ungesättigten Alkohol v.a. an Ag-Nanopartikeln, nicht jedoch an Ag-Einkristallen und aufgedampften Ag-Filmen, zu beobachten (Entstehung des Aldehyds). Zudem erhöht sich die Selektivität zum ungesättigten Alkohol mit steigendem Druck da die Adsorptionsgeometrie verändert wird. Außerdem haben Studien gezeigt, dass die Wasserstoffadsorptionsfähigkeit von Ag gering, struktursensitiv, reversibel und dissoziativ ist. Der SMSI-Effekt (siehe Fußnote 1 auf Seite 20) ist an Ag/TiO<sub>2</sub>, im Gegensatz zu Pt/TiO<sub>2</sub> nicht zu beobachten. Die Selektivität zum ungesättigten Alkohol ist außerdem umso höher je größer die Ag- oder Au-Partikelgröße ist (Struktursensitivität). Bei Au zeigte sich zudem, dass die Selektivität zum Aldehyd an facettierten (im Vergleich zu runden Partikeln) und einkristallinen (im Vergleich zu vielfach verzweigten) Partikeln deutlich höher ist. [11]

### 2.4.3 H<sub>2</sub>-Aktivierung an Pd, Pt, Ag und Au

#### Palladium und Platin

Palladium und Platin gehören zu den „klassischen“ H<sub>2</sub>-Aktivierungsmetallen. Molekularer Wasserstoff adsorbiert dissoziativ an Oberflächenmetallatomen, so dass ein H-Atom pro Metallzentrum gebunden werden kann. Zusätzlich können Spillover-Effekte und Hydridbildung auftreten. [11]

#### Silber

Die Wechselwirkung von H<sub>2</sub> mit Silber ist nur schwach ausgeprägt. Theoretische Rechnung legen nahe, dass oberflächengebundene O-Spezies für die H<sub>2</sub>-Aktivierung verantwortlich sind. [46,50]

#### Gold

H<sub>2</sub>-Chemisorption wurde an geträgerten Au-Katalysatoren bislang nur vereinzelt nachgewiesen. Vermutlich erfolgt die H<sub>2</sub>-Aktivierung an sehr kleinen, flachen Au-Clustern oder atomar gelöstem („feste Lösung“) Gold, welches zusätzlich zur nachweisbaren Goldpartikelphase vorhanden ist. Zudem wird vermutet, dass die H<sub>2</sub>-Aktivierung nicht direkt an Au(0) stattfindet, sondern über in Form von Peroxospezies gebundenem Sauerstoff. [49]

### 3 Synthese und Charakterisierung der Katalysatoren

#### 3.1 Aluminiumhydroxidfluoride (AHF)

##### 3.1.1 Sol-Gel-Synthese der AHF

Auf Grundlage der bereits bekannten Sol-Gel-Syntheseroute zu Aluminiumhydroxidfluoriden [1,6,10] wurde die hier verwendete Darstellungsweise erarbeitet. Grundlage ist die Umsetzung von  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  mit Flusssäure in einem organischen Lösungsmittel. Weil die Sol-Gel-Reaktion ausgehend von Precursorlösungen (im Gegensatz zu Suspensionen) tendenziell homogener erfolgt, wurde Tetrahydrofuran als Lösungsmittel eingesetzt ( $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  ist darin löslich). In Vorversuchen zeigte sich, dass der stöchiometrische Einsatz von Flusssäure ( $n(\text{HF}) + n(\text{H}_2\text{O}) = 3n(\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3)$ ) im Gegensatz zum überstöchiometrischen Einsatz ( $n(\text{HF}) + n(\text{H}_2\text{O}) = 3n(\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3) + n(\text{H}_2\text{O})$ ) zu katalytisch aktiveren Xerogelen führt. Zudem wurde auf eine Calcination des Xerogels bei  $150^\circ\text{C}$  verzichtet (Zersetzung verbliebener Isopropoxidgruppen), da die bei  $80^\circ\text{C}$  getrockneten Xerogele in den katalytischen Vorversuchen bessere Ergebnisse lieferten. In Abb. 15 ist die erarbeitete Syntheseroute, inklusive Nomenklatur, schematisch dargestellt.

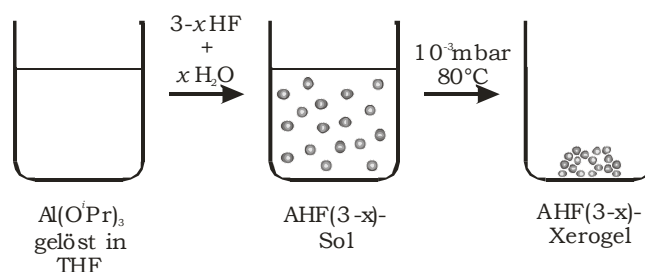


Abb. 15: Sol-Gel-Synthese der AHF(3-x)

##### 3.1.2 Thermo- und Elementaranalyse (C, H, F)

Die thermoanalytischen Kurven (Abb. 16 und Abb. 17) der drei AHF sind vom Verlauf her sehr ähnlich. Die erste Stufe des Massenverlustes zwischen  $80$  und  $700^\circ\text{C}$  resultiert aus der Zersetzung verbliebener Isopropoxidgruppen und der Kondensation der Hydroxidgruppen [51]. Dieser Prozess ist endotherm, der Effekt wird mit steigendem Fluoridgehalt größer, während sich die Peaktemperatur zu tieferen Temperaturen verschiebt. Die entstandene Phase entspricht im Wesentlichen einem Aluminiumoxidfluorid. Der starke exotherme Effekt bei  $549^\circ\text{C}$  beim AHF3.0 ist der Bildung einer der kristallinen Modifikationen von  $\text{AlF}_3$ , vermutlich  $\alpha\text{-AlF}_3$ , zuzu-

ordnen [51]. Im AHF2.1 ist dieser Effekt deutlich kleiner und hat eine andere Signalform, was auf eine andere  $\text{AlF}_3$ -Modifikation hindeutet [52]. AHF1.1 zeigt diesen

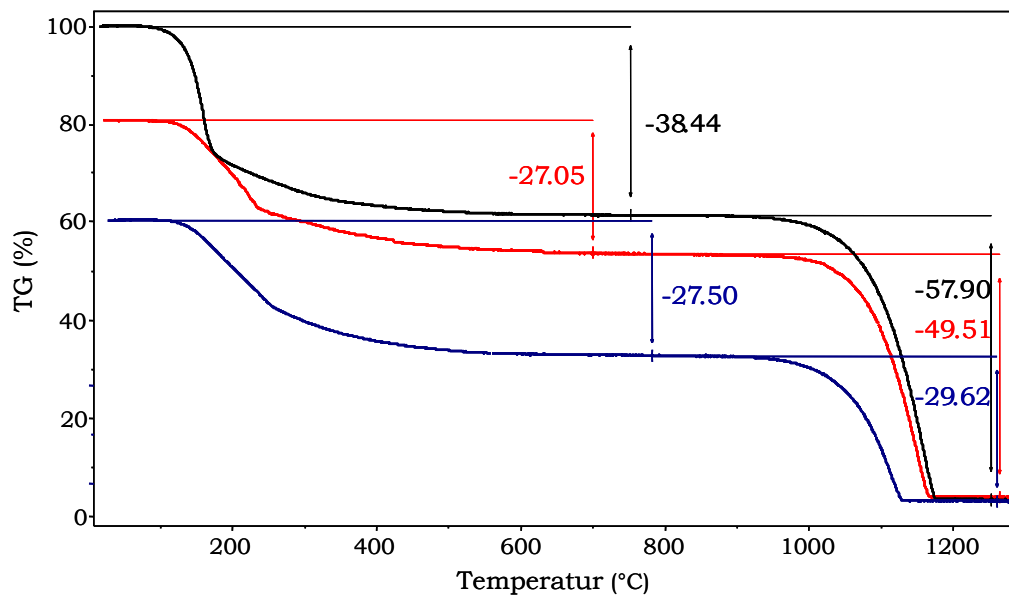


Abb. 16: Thermogravimetrie (TG) von AHF3.0 (schwarz), AHF2.1 (rot) und AHF1.1 (blau). (Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die TG-Kurven um je -20% versetzt angeordnet.)

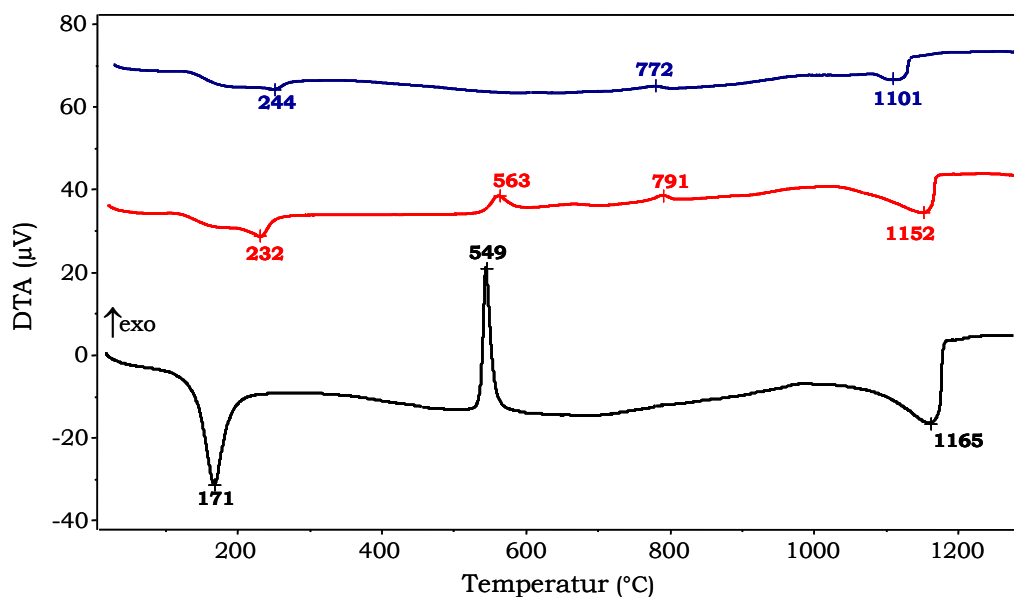


Abb. 17: Differenzthermoanalyse von AHF3.0 (schwarz), AHF2.1 (rot) und AHF1.1 (blau). (Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die DTA-Kurven um je +35μV versetzt angeordnet.)

Effekt gar nicht. Demnach kristallisiert  $\text{AlF}_3$  aus fluoridarmen Aluminiumoxidfluoriden deutlich schlechter aus als aus fluoridreichen. Die schwachen exothermen Effekte bei 791°C (AHF2.1) und 772°C (AHF1.1) deuten auf eine Phasenumwandlung des  $\text{AlF}_3$ , hin (denkbar sind  $\eta$ -,  $\beta$ - und auch  $\gamma$ - $\text{AlF}_3$ , die schließlich  $\alpha$ - $\text{AlF}_3$  ergeben) [52]. Offensichtlich entsteht nicht immer dieselbe  $\text{AlF}_3$ -Modifikation (was auch nicht zwingend ist); eine mögliche Erklärung wäre, dass es einen Einfluss des

Fluoridgehaltes auf die bei der Zersetzung gebildete  $\text{AlF}_3$ -Modifikation gibt. Die zweite Stufe des Massenabbaus ist der Sublimation von  $\text{AlF}_3$  zuzuordnen, diese ist natürlich endotherm.

Mit Hilfe der Thermoanalyse konnte sowohl die molare Masse als auch das Al:F-Verhältnis der AHF bestimmt werden. Die Summenformeln der AHF wurden nun aus dem Al:F-Verhältnis, der molaren Masse und dem C-, H-, F-Gehalt berechnet (Tab. 1).

Tab. 1: Al:F-Verhältnis, C-, H-, F-Gehalt, molare Masse und Summenformeln der AHF (die eingeklammerten Werte entsprechen den aus der Summenformel berechneten)

	<b>Synthese</b> <b>Al : HF : H<sub>2</sub>O</b>	<b>Al : F</b>	<b>C%</b>	<b>H%</b>	<b>F%</b>	<b>M</b> <b>(g/mol)</b>	<b>Summenformel</b>
<b>AHF3.0</b>	1.0 : 3.0 : 0	1 : 2.4	20 (20)	5 (4)	38 (42)	109 (108)	$\text{AlF}_{2.4}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.6}$
<b>AHF2.1</b>	1.0 : 2.1 : 0.9	1 : 1.7	11 (12)	5 (3)	32 (34)	95 (94)	$\text{AlF}_{1.7}(\text{OH})_{1.0}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.3}$
<b>AHF1.1</b>	1.0 : 1.1 : 1.9	1 : 0.9	7 (8)	4 (4)	20 (19)	84 (88)	$\text{AlF}_{0.9}(\text{OH})_{1.9}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.2}$

Auffällig ist, dass der tatsächliche Fluorierungsgrad grundsätzlich unterhalb des erwarteten liegt, d.h. die zugesetzte HF wurde nicht vollständig verbraucht. Dieser Sachverhalt ist bereits für den Precursor des  $\text{HS-AlF}_3$ , welcher dem AHF3.0 ähnlich ist, bekannt [53]. Das zugesetzte Wasser hingegen reagiert vollständig mit dem Aluminiumisopropoxid. Im Falle des AHF2.1 sind sogar 1.0eq OH statt der erwarteten 0.9eq vorhanden, was auf die nicht inerten Synthesebedingungen zurückzuführen ist.

Dass die Fluorierung des Aluminiumisopropoxids unvollständig verläuft, die Hydrolyse jedoch vollständig, lässt sich mit Hilfe thermodynamischer Daten erklären. Die Standardreaktionsenthalpie der Reaktion von  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  mit 3eq  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ist mit  $-650\text{kJ/mol}$  (tabelliert [54]) deutlich exothermer als die Standardreaktionsenthalpie der Reaktion von  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  mit 3eq HF zu  $\text{AlF}_3$  mit  $-500\text{kJ/mol}$  (berechnet aus den Standardbildungsenthalpien der Einzelverbindungen [54]). Streng genommen müssten die freien Standardreaktionsenergien der beiden Reaktionen verglichen werden, allerdings sind hierfür keine tabellierten Daten zugänglich. Der Vergleich der Standardreaktionsenthalpien kann nur unter Vorbehalt herangezogen werden. Des Weiteren ist denkbar, dass ein Teil der HF an lewissaure Zentren koordiniert und dadurch nicht für die Reaktion zur Verfügung steht.

### 3.1.3 Festkörper-NMR-Spektroskopie (MAS NMR Spektroskopie)

#### *<sup>27</sup>Al MAS NMR Spektroskopie*

Die <sup>27</sup>Al MAS NMR Spektren der hier untersuchten Aluminiumhydroxidfluoride (Abb. 18) stimmen sehr gut mit den Spektren der von Christoph Stosiek, ebenfalls mittels Sol-Gel-Synthese präparierten, isopropoxidfreien Aluminiumhydroxidfluoriden überein [6,55]. Im OH-Gruppen freien AHF3.0 kann das Signal bei -12.7ppm sechsfach koordiniertem Aluminium zugeordnet werden. Der asymmetrische Abfall im Hochfeld deutet auf verschieden zusammengesetzte Koordinationsoktaeder<sup>2</sup> hin ( $\text{AlF}_{6-x}\text{O}_x$  mit  $0 \leq x \leq 2$ ), deren Fluoridanteil mit zunehmender Hochfeldverschiebung zunimmt [6,56,57]. Das zentrale Signal des AHF2.1 bei -10.5ppm ist im Vergleich zum AHF3.0 tieffeldverschoben. Auch hier handelt es sich um sechsfach koordinierte Aluminiumspezies, jedoch ist die Variationsbreite des F-O-Verhältnisses erwartungsgemäß größer ( $\text{AlF}_{6-x}\text{O}_x$  mit  $0 \leq x \leq 5$ ) [56,57]. Dieser Trend setzt sich auch beim AHF1.1 fort; das zentrale Signal liegt hier mit seinem Maximum bei 1.9ppm und bei -9ppm ist eine Schulter erkennbar. Die Bestimmung der mittleren Koordination für sechsfachkoordiniertes Aluminium erfolgt aufgrund der höheren Zuverlässigkeit<sup>3</sup> im nächsten Abschnitt aus den <sup>19</sup>F-Spektren. Im AHF2.1 und AHF1.1 sind zudem fünffach- (27ppm) und vierfachkoordinierte (61 bzw. 55ppm) Aluminiumspezies vorhanden [6,56,58]. Diese unterkoordinierten Aluminiumspezies sind potentielle Lewisäure Zentren und demnach interessant für die Katalyse. Mit Hilfe der von René König publizierten Trendanalyse für vier- und fünffachkoordinierte Al-Polyeder [59] lässt sich deren mittlere Koordination bestimmen: Für AHF2.1 ergibt sich als mittlere Koordination  $\text{AlF}_3\text{O}_2$  und  $\text{AlO}_4$  und für AHF1.1 kann  $\text{AlF}_3\text{O}_2$  und  $\text{AlFO}_3$  abgeleitet werden. Es ist jedoch zu beachten, dass, aufgrund der Signalbreite und -intensität, die Lage der Maxima der vierfachkoordinierten Spezies insbesondere beim AHF2.1 nur grob bestimmt werden kann. Demnach ist die Bestimmung der mittleren Koordination für  $\text{AlF}_{4-x}\text{O}_x$  verhältnismäßig ungenau. Konkret bedeutet dies, dass nicht zwischen  $\text{AlO}_4$ - (für AHF2.1 berechnet) und  $\text{AlFO}_3$ -Spezies (für AHF1.1 berechnet) unterschieden werden kann. In vergleichbaren Systemen wurden für die in Frage kommenden Al-F-Verhältnisse vierfachkoordinierte fluoridhal-

<sup>2</sup> Koordinationsoktaeder: Dieser Begriff wird hier vereinfachend für sechsfach koordinierte Aluminiumspezies verwendet. Genau genommen handelt es bei sechsfach koordinierten Spezies  $\text{AlF}_{6-x}\text{O}_x$  (mit  $1 < x < 5$ ) nicht um symmetrische Oktaeder, sondern um unsymmetrische Polyeder bzw. „verzerrte Oktaeder“.

<sup>3</sup> Da <sup>27</sup>Al ein Quadrupolkern (Kernspin  $I=5/2$ ) ist, kann die isotrope chemische Verschiebung  $\delta_{\text{iso}}$  nicht aus den Spektren abgelesen werden, weil der Beitrag der magnetfeldabhängigen quadrupolinduzierten Verschiebung  $\delta_{\text{QIS}}$  zunächst unbekannt ist ( $\delta_{27\text{Al}} = \delta_{\text{iso}} + \delta_{\text{QIS}}$ ). <sup>19</sup>F ist hingegen mit einem Kernspin von  $I=1/2$  kein Quadrupolkern, so dass die isotrope chemische Verschiebung  $\delta_{\text{iso}}$  direkt aus den Spektren abgelesen werden kann.

tige Aluminiumspezies nachgewiesen [60] . Demnach ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass auch hier bevorzugt  $\text{AlFO}_3$ -Spezies vorhanden sind.

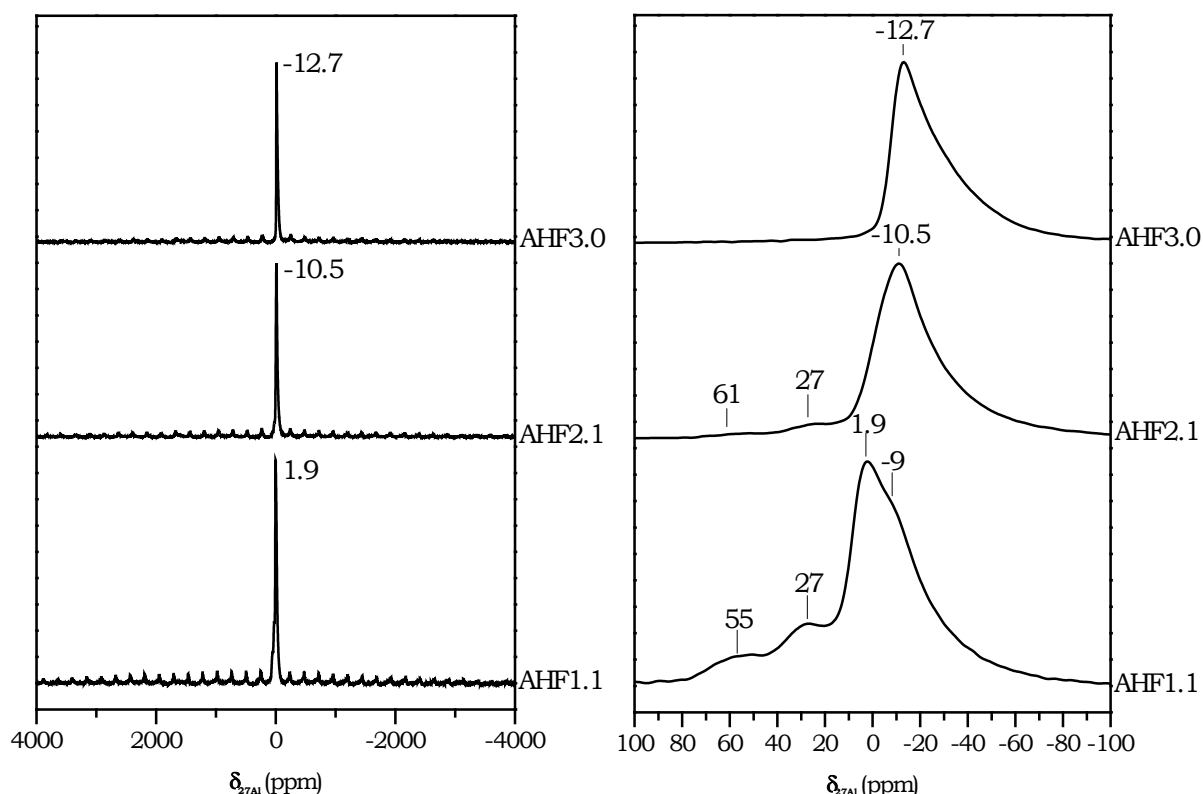


Abb. 18:  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektren der Aluminiumhydroxidfluoride (links: Gesamtspektren, rechts: zentrale Signale)

### $^{19}\text{F}$ MAS NMR Spektroskopie

Die  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Spektren der drei Aluminiumhydroxidfluoride zeigen jeweils ein zentrales asymmetrisches Signal (AHF3.0 -163ppm, AHF2.1 -158ppm, AHF1.1 -160ppm) welches Fluorid in  $\text{AlF}_{6-x}\text{O}_x$ -Oktaedern repräsentiert (Abb. 19). Auch hier sind die Spektren in guter Übereinstimmung mit den von Christoph Stosiek präparierten isopropoxidfreien Proben [6] . Allerdings sollte die chemische Verschiebung des zentralen Signals beim AHF1.1, aufgrund seines niedrigeren Fluoridgehaltes, stärker tieffeldverschoben sein als beim AHF2.1. Bei genauerer Betrachtung fällt jedoch die starke Asymmetrie im Tieffeldbereich des zentralen Signals von AHF1.1 auf. Die Simulation mit zwei Gauß-Funktionen liefert -152ppm und -161ppm für die Signalmaxima und ein Intensitätsverhältnis von etwa 4:1. Das Signal bei -152ppm ist  $\text{AlF}_{6-x}\text{O}_x$ -Oktaedern zuzuordnen und jenes bei -161ppm unterkoordinierten Spezies (siehe nächster Absatz). Mit Hilfe der von René König entwickelten Trendanalyse kann aus den Signallagen die mittlere Zusammensetzung der  $\text{AlF}_{6-x}\text{O}_x$ -Oktaeder ermittelt werden [53,61] . Der Fluoridgehalt verhält sich dabei umgekehrt proportional zur chemischen Verschiebung, d.h. je höher der Fluoridan-



teil im Aluminiumoktaeder desto stärker ist das Signal hochfeldverschoben. Für AHF3.0 ergibt sich  $\text{AlF}_{5.0}\text{O}_{1.0}$  als mittlere Zusammensetzung, welche gut mit der aus der Elementaranalyse (siehe 3.1.2) berechneten ( $\text{AlF}_{4.8}\text{O}_{1.2}$ ) übereinstimmt. Die mittlere Oktaederzusammensetzung für AHF2.1 beträgt  $\text{AlF}_{4.4}\text{O}_{1.6}$  und für AHF1.1 entsprechend  $\text{AlF}_{3.6}\text{O}_{2.4}$  (bzgl. -152ppm). Der Vergleich mit den elementaranalytischen Daten ist hier nicht sinnvoll, da in diesen beiden Proben neben sechsfach auch noch fünf- und vierfach koordiniertes Aluminium nachgewiesen wurde (siehe vorheriger Abschnitt).

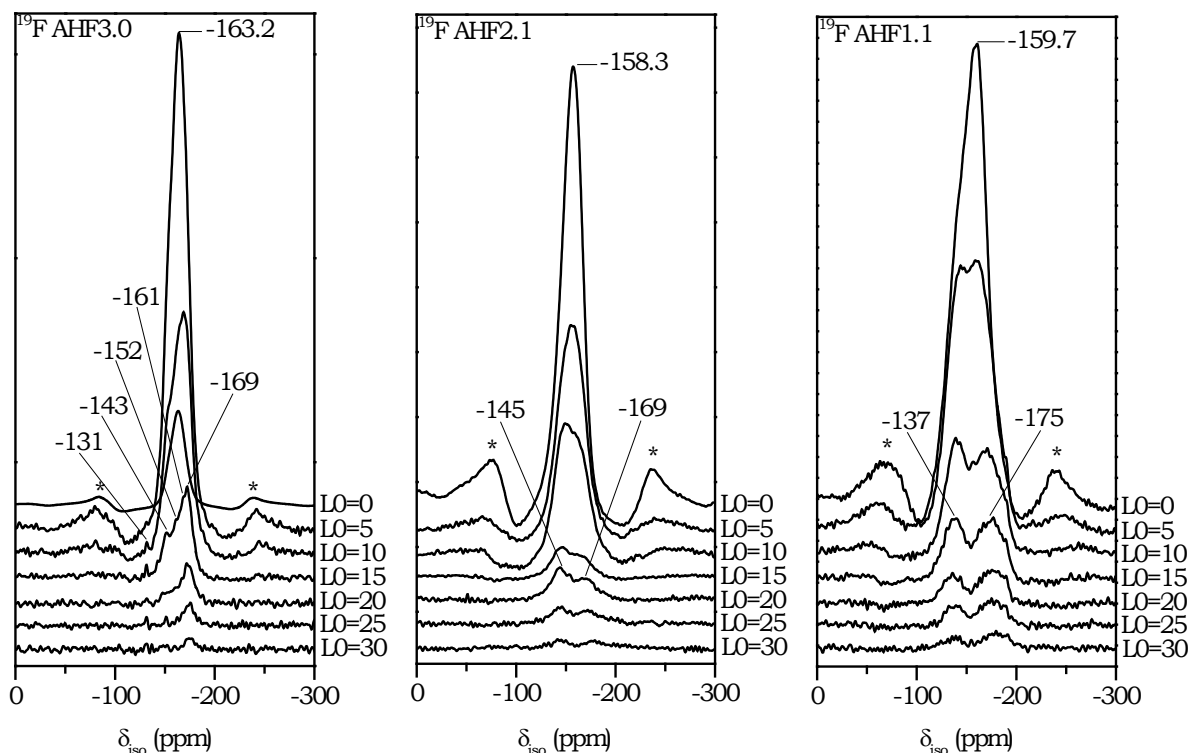


Abb. 19:  $^{19}\text{F}$  Spin Echo MAS NMR Spektren der Aluminiumhydroxidfluoride (L0 steht für die Anzahl der verstrichenen Rotorperioden zwischen  $\pi/2$  und  $\pi$ -Puls)

Um zusätzlich zur mittleren Koordination weitere Information zu Erhalten wurden Spin Echo Experimente durchgeführt (Abb. 19). Dadurch bleiben mit zunehmender Zahl der Rotorperioden nur die Signale solcher Spezies übrig welche in der Spin-Spin-Wechselwirkung benachteiligt sind, also vergleichsweise schlecht wechselwirken. Die mögliche Zuordnung der gefundenen Signale zu den  $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ -Oktaedern ist in Tab. 2 zusammengefasst. Es ist jedoch zu beachten, dass insbesondere beim AHF1.1 neben sechsfachkoordinierten auch fünf- und vierfachkoordinierte Aluminiumspezies vorhanden sind (siehe vorheriger Abschnitt). Dadurch wird natürlich auch die Fluoridumgebung beeinflusst, so dass sowohl verbrückte Fluoridspezies als auch terminale F-sites vorhanden sein sollten. Die chemische Verschiebung solcher Spezies überlappt wiederum mit den verschiedenen  $\text{AlF}_{6-x}\text{O}_x$ -Oktaedern,

wodurch eine eindeutige Zuordnung nahezu unmöglich wird. Im AHF3.0 und AHF2.1 ist nahezu die gesamte Palette an  $\text{AlF}_{6-x}\text{O}_x$ -Einheiten nachweisbar. Beim AHF1.1 kann nur das durch Simulation erhaltene Signal bei -152ppm eindeutig  $\text{Al}_4\text{O}_2$ -Einheiten (entsprechend der Trendanalyse) zugeordnet werden. Alle anderen Signale können aufgrund des verhältnismäßig hohen Anteils an unterkoordinierten Aluminiumspezies nicht sicher eingeordnet werden.

Tab. 2: Auswertung der  $^{19}\text{F}$  Spin echo MAS NMR Experimente  
(\* mittels Simulation bestimmt, ( $\delta_{\text{iso}}$ )-Zuordnung fraglich: möglicherweise terminale F-sites von unterkoordinierten Al-Einheiten)

	$\delta_{\text{iso}}(\text{Referenz})$ in ppm	$\delta_{\text{iso}}(\text{AHF3.0})$ in ppm	$\delta_{\text{iso}}(\text{AHF2.1})$ in ppm	$\delta_{\text{iso}}(\text{AHF1.1})$ in ppm
<b>AlFO<sub>5</sub></b>	-134 [61] -135 [57]	-131	/	(-137)
<b>AlF<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	-145 [61] -141 [57]	-143	-145	/
<b>AlF<sub>3</sub>O<sub>3</sub></b>	-147 [61] -148 [57]	/	/	/
<b>AlF<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b>	-154 [57,61]	-152	-158	-152*
<b>AlF<sub>5</sub>O</b>	-162 [61] -161 [57]	-163 -161	-158	(-160) (-161*)
<b>AlF<sub>6</sub></b>	-171 [57]	-169	-169	(-175)

### $^1\text{H}$ MAS NMR Spektroskopie

In Abb. 20 sind die  $^1\text{H}$  MAS NMR Spektren der Aluminiumhydroxidfluoride inklusive der Spin Echo Experimente gezeigt. Diese zeichnen sich durch einen breiten Untergrund aus, welcher mit zunehmender Rotorperiodenwartezeit abnimmt. Demnach wird dieser Untergrund von stark verbrückten Protonen verursacht. Zudem werden die Spektren von den Protonensignalen der verbliebenen Isopropoxidgruppen dominiert. Deren Linienbreite verringert sich mit abnehmendem Fluorierungsgrad, weil der Isopropoxidanteil und die dipolare Kopplung zu  $^{19}\text{F}$  sich ebenfalls verringert. Da sich die Protonensignale der Isopropoxidgruppen mit den möglichen Protonensignalen einiger terminaler und isoliert verbrückter OH-Gruppen überlagern (siehe Tab. 3), ist es nicht möglich, eine vergleichende Aussage über diese OH-Spezies zu treffen. Vor allem die verbrückten OH-Spezies entsprechen potentiellen Brønsted-sauren Zentren und sind damit interessant für die Katalyse. Allein das Signal bei 8.3ppm (AHF3.0, AHF2.1, bei AHF1.1 im Untergrund) kann eindeutig potentiellen Brønsted-sauren Zentren, genauer stark verbrückten  $\mu^3$ -OH-Gruppen, zugeordnet werden [62]. Die beiden Signale bei 2.1ppm (AHF1.1) und 0.0ppm (alle drei Proben) sind in der Literatur für verschiedene Zeolithe beschrieben und können nicht sauren terminalen bzw. isolierten OH-Gruppen zugeordnet werden. Ins-

gesamt unterscheiden sich die drei AHF qualitativ nur wenig von einander. Quantitative Aussagen sind aufgrund der starken Prägung der Spektren durch die verbliebenen Isopropoxidgruppen und deren Signalüberlappung mit den OH-Gruppen, ebenso wie die Simulation der Spektren, kaum möglich. Allein für das Signal bei 8.3ppm (saure  $\mu^3$ -OH-Gruppen) lässt sich halbquantitativ schätzen, dass es mit abnehmendem Fluorierungsgrad ebenfalls abnimmt.

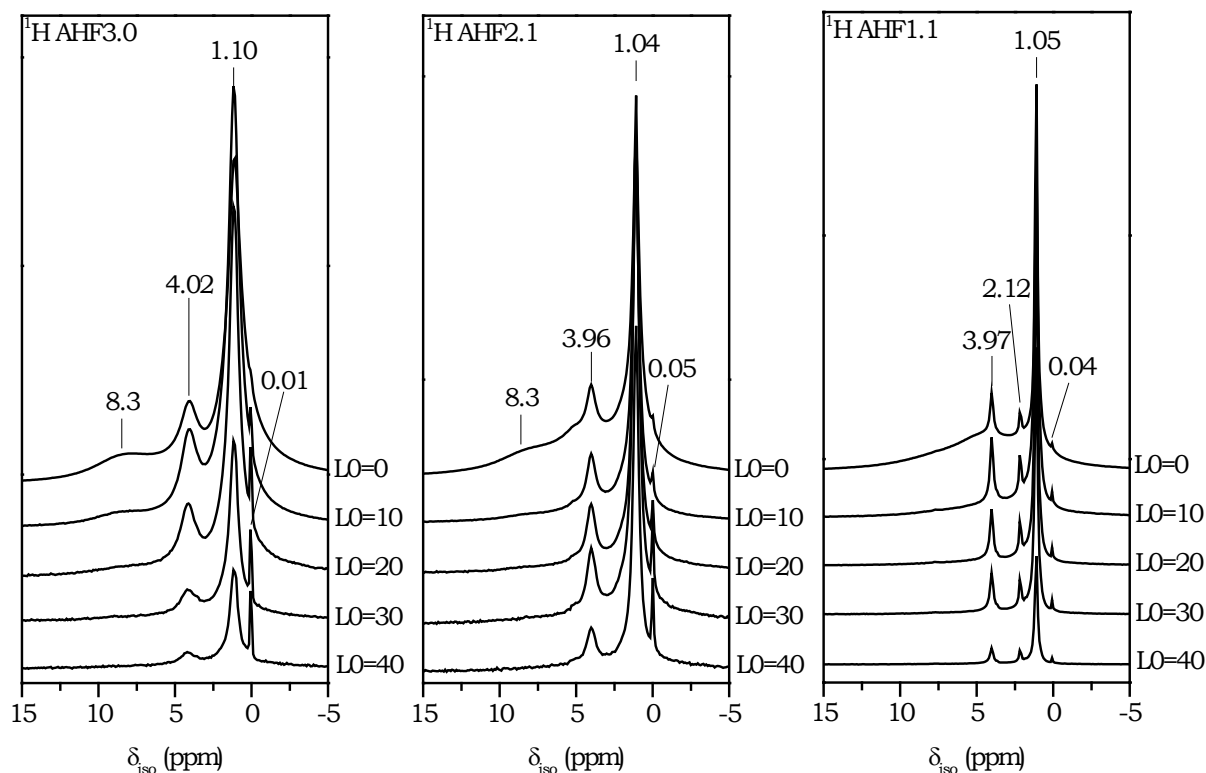


Abb. 20:  $^1\text{H}$  Spin Echo MAS NMR Spektren der Aluminiumhydroxidfluoride (L0 steht für die Anzahl der verstrichenen Rotorperioden zwischen  $\pi/2$  und  $\pi$ -Puls)

Tab. 3: Auswertung der  $^1\text{H}$  Spin Echo Experimente (( $\delta_{\text{iso}}$ )-wahrscheinlich im Untergrund vorhandene Signale)

Spezies	$\delta_{\text{iso}}(\text{Referenz})$ in ppm	$\delta_{\text{iso}}(\text{AHF3.0})$ in ppm	$\delta_{\text{iso}}(\text{AHF2.1})$ in ppm	$\delta_{\text{iso}}(\text{AHF1.1})$ in ppm
<b>saure stark verbrückte -OH</b>	7.9 [62]	8.3	8.3	(8.3)
<b>Al-O-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	4.4 [60]			
<b>isoliert verbrückte -OH</b>	3.5 [62]	4.0	4.0	4.0
<b>saure verbrückte -OH</b>	3.8-4.6 [63]			
<b>terminale -OH</b>	1.3-2.3 [63]	(2.1)	(2.1)	2.1
<b>Al-O-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	1.2 [60]	1.1	1.0	1.1
<b>terminale -OH</b>	1.0 [62]			
<b>isolierte -OH</b>	0 [64]	0.0	0.0	0.0

### 3.1.4 Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)

#### KBr-Pressling vs. Selbsttragender Pressling

Die IR-Spektren der Aluminiumhydroxidfluoride (KBr-Pressling: 1mg Probe, 500mg KBr) sind von den charakteristischen Al-O/F, OH/H<sub>2</sub>O und Isopropoxid-Banden [65,66,67] geprägt (Abb. 21). Unterschiede zwischen den AHF gibt es kaum, allein die OH/H<sub>2</sub>O-Bande im Bereich von 3000-3700cm<sup>-1</sup> ist beim AHF3.0 deutlich schwächer ausgeprägt als bei den anderen beiden Aluminiumhydroxidfluoriden. Dies ist nicht verwunderlich, da das AHF3.0 selbst keine OH-Gruppen enthält und diese Bande auf aus der Luft sorbiertes Wasser an KBr oder AHF3.0 zurückzuführen ist. Die genaue Zuordnung der Adsorptionsbanden ist in Tab. 4 aufgeführt.

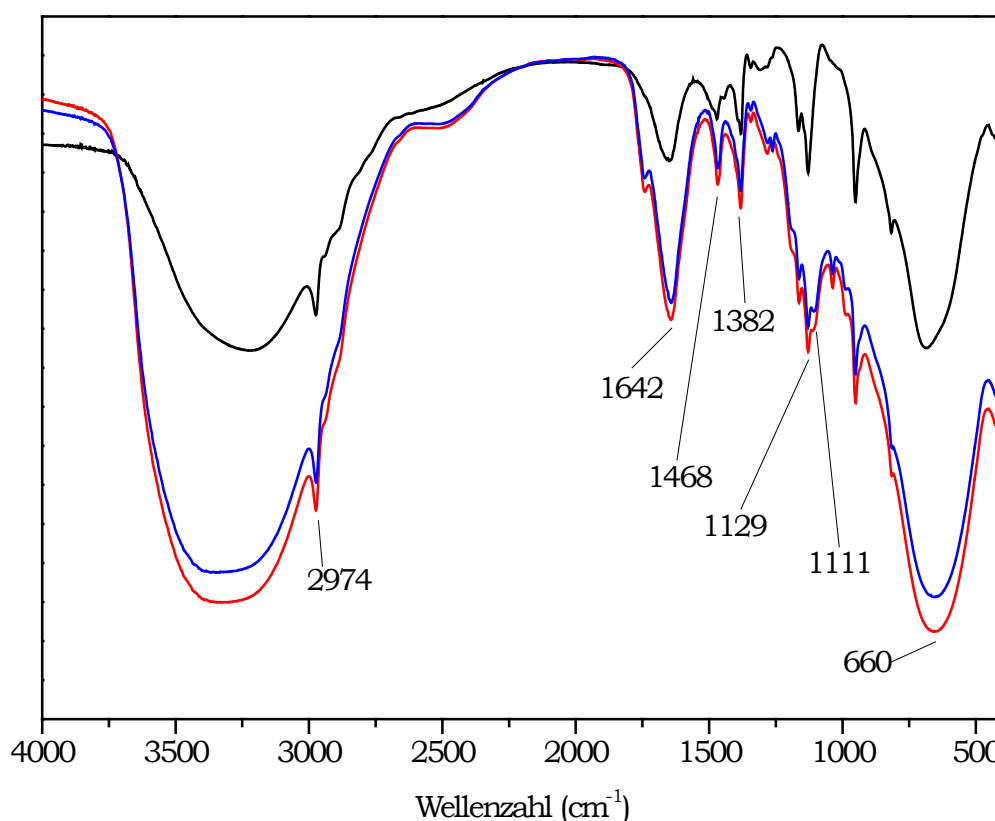


Abb. 21: IR-Spektren (KBr-Pressling) von AHF3.0 (schwarz), AHF2.1 (rot) und AHF1.1 (blau)

Abb. 22 zeigt die IR-Spektren der AHF als Selbsttragender Pressling (ca. 15mg Probe). Diese Methode wurde für sämtliche Untersuchungen mit Probenmolekülen (Pyridin, CD<sub>3</sub>CN, Citronellal) verwendet, um mögliche Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial auszuschließen. Da die Proben bei dieser Methode nicht durch den Träger verdünnt werden, ist die Auflösung schlechter und der Selbsttragende Pressling wird in Bereichen starker Absorption undurchlässig für die IR-Strahlung. Des-

halb kann für das AHF2.1 und AHF1.1 nur der Wellenzahlbereich zwischen 3000 und 1200cm<sup>-1</sup> sinnvoll ausgewertet werden (siehe Tab. 4).

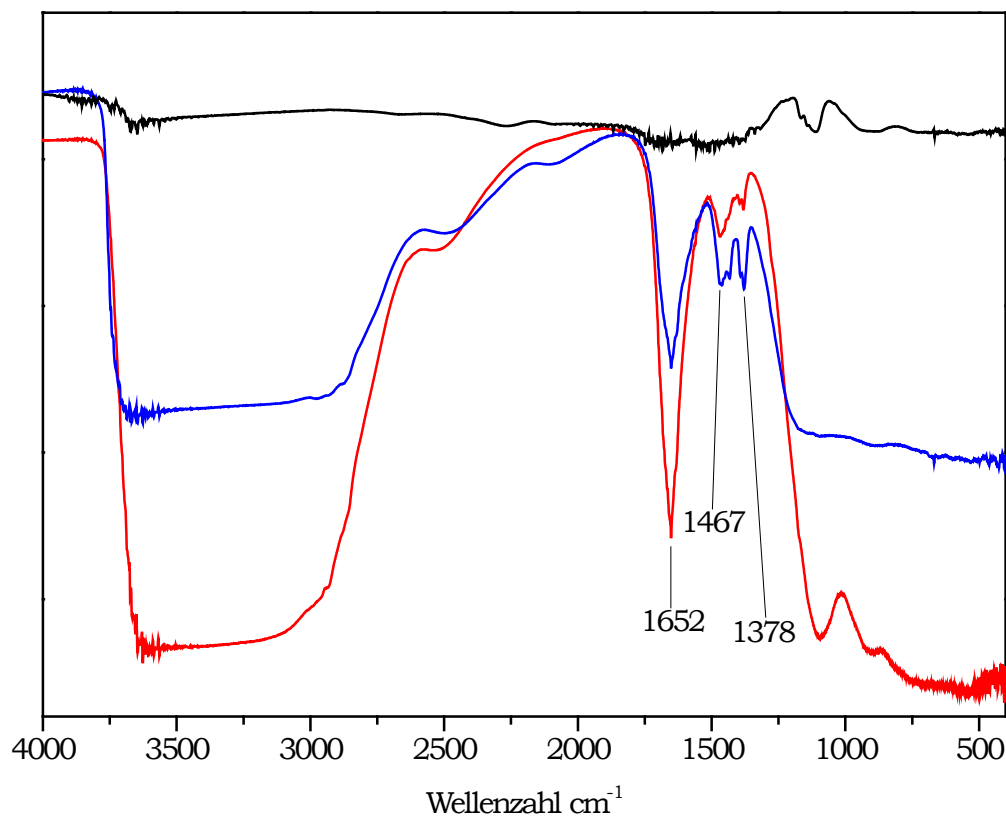


Abb. 22: IR-Spektren (Selbsttragender Pressling) von AHF3.0 (schwarz), AHF2.1 (rot) und AHF1.1 (blau)

Tab. 4: Zuordnung der IR-Adsorptionsbanden der AHF [66,67]

Wellenzahl in cm <sup>-1</sup> Abb. 21/Abb. 22	Zuordnung Referenzgruppe	Wellenzahl in cm <sup>-1</sup> Abb. 21/Abb. 22	Zuordnung Referenzgruppe
<b>3700-2700</b>	$\nu$ (H-Brücken) „intermolekular“ OH, H <sub>2</sub> O	1382/1378	$\delta_s$ (CH <sub>3</sub> ), Al-O, Al-F O <sup>i</sup> Pr, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlF <sub>3</sub>
<b>2974/-</b>	$\nu_s$ (C-H) O <sup>i</sup> Pr	1129/-	$\nu$ (C-O) O <sup>i</sup> Pr
<b>2700-2300</b>	$\nu$ (H-Brücken) „intramolekular“ OH, H <sub>2</sub> O	1111/-	$\nu$ (C-O) O <sup>i</sup> Pr
<b>1642/1652</b>	$\delta$ (H-Brücken) OH, H <sub>2</sub> O	660/-	Al-F AlF <sub>3</sub>
<b>1468/1467</b>	$\delta_{as}$ (CH <sub>3</sub> ), Al-O, Al-F O <sup>i</sup> Pr, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlF <sub>3</sub>	---	---

### Adsorption von Pyridin

Durch dosierte Adsorption von Pyridin an potentielle saure Katalysatoren lassen sich qualitative und halbquantitative Aussagen über die vorhandenen sauren Lewis- und Brønsted-Zentren treffen. Die Adsorption erfolgte an selbsttragenden Presslingen, um mögliche Wechselwirkungen mit Trägermaterialien wie KBr auszuschließen. Pyridin bindet koordinativ an Lewis-saure und über Wasserstoffbrücken an schwache Brønsted-saure Zentren. Zudem kann Pyridin durch mittelstarke und starke Brønsted-saure Zentren protoniert werden. Die Ringschwingungen 8a, 8b, 19a und 19b (Nomenklatur nach [68] ) sind besonders empfindlich für intermolekulare Wechselwirkungen über das freie Elektronenpaar des Pyridinstickstoffs [11] . In Tab. 5 sind die vier Ringschwingungen und deren Zuordnung zu den einzelnen Bindungsmoden samt Wellenzahlbereich zusammengefasst. Der Wellenzahlbereich zwischen 1510 und 1630cm<sup>-1</sup> ist zur Differenzierung zwischen den sauren Zentren besonders geeignet, da die Banden der einzelnen Spezies nicht überlappen und deren Intensitäten relativ hoch sind.

Tab. 5: Übersicht über die IR-Banden (cm<sup>-1</sup>) von an saure Zentren adsorbiertem Pyridin (\* Wellenzahl verschiebt sich mit steigender Lewisacidität zu höheren Werten)

<b>Ringschwingung Normalmode</b>	<b>Lewis-saure Zentren</b>	<b>Schwache Brønsted-saure Zentren</b>	<b>Stärkere Brønsted-saure Zentren</b>
<b><math>\nu_{19b}</math>: 1440</b>	1447-1460	1440-1447	~1540
<b><math>\nu_{19a}</math>: 1485</b>	1488-1503	1485-1490	1485-1500
<b><math>\nu_{8b}</math>: 1570</b>	1580	/	/
<b><math>\nu_{8a}</math>: 1580</b>	1600-1633*	1580-1600	~1640

An AHF3.0 konnte keine Adsorption von Pyridin beobachtet werden, demnach besitzt es keine zugänglichen sauren Zentren. Die Extinktionsdifferenzspektren von AHF2.1 und AHF1.1 sind in Abb. 23 und Abb. 24 gezeigt. Die Lage des Maximums der  $\nu_{8a}$ -Bande für Lewis-saure Zentren (AHF2.1: 1619cm<sup>-1</sup>, AHF1.1: 1616cm<sup>-1</sup>) ist bei beiden Proben unabhängig von der Menge an adsorbiertem Pyridin. Bei geringem Pyridinangebot wird Pyridin (theoretisch) zuerst an stärkere Lewis-saure Zentren adsorbiert, weshalb bei Vorhandensein verschieden starker Lewis-saurer Zentren eine Strukturierung dieser Bande zu Beobachten sein kann. Dies ist hier nicht der Fall, demnach ist die Stärke der Lewis-sauren Zentren im AHF2.1 und AHF1.1 jeweils homogen, oder unterschiedlich starke Zentren werden trotzdem gleichmäßig besetzt. Da die Lage des Maximums dieser Bande im AHF2.1 um drei Wellenzahlen höher ist als beim AHF1.1, besitzt AHF2.1 etwas stärkere Lewis-saure Zentren als

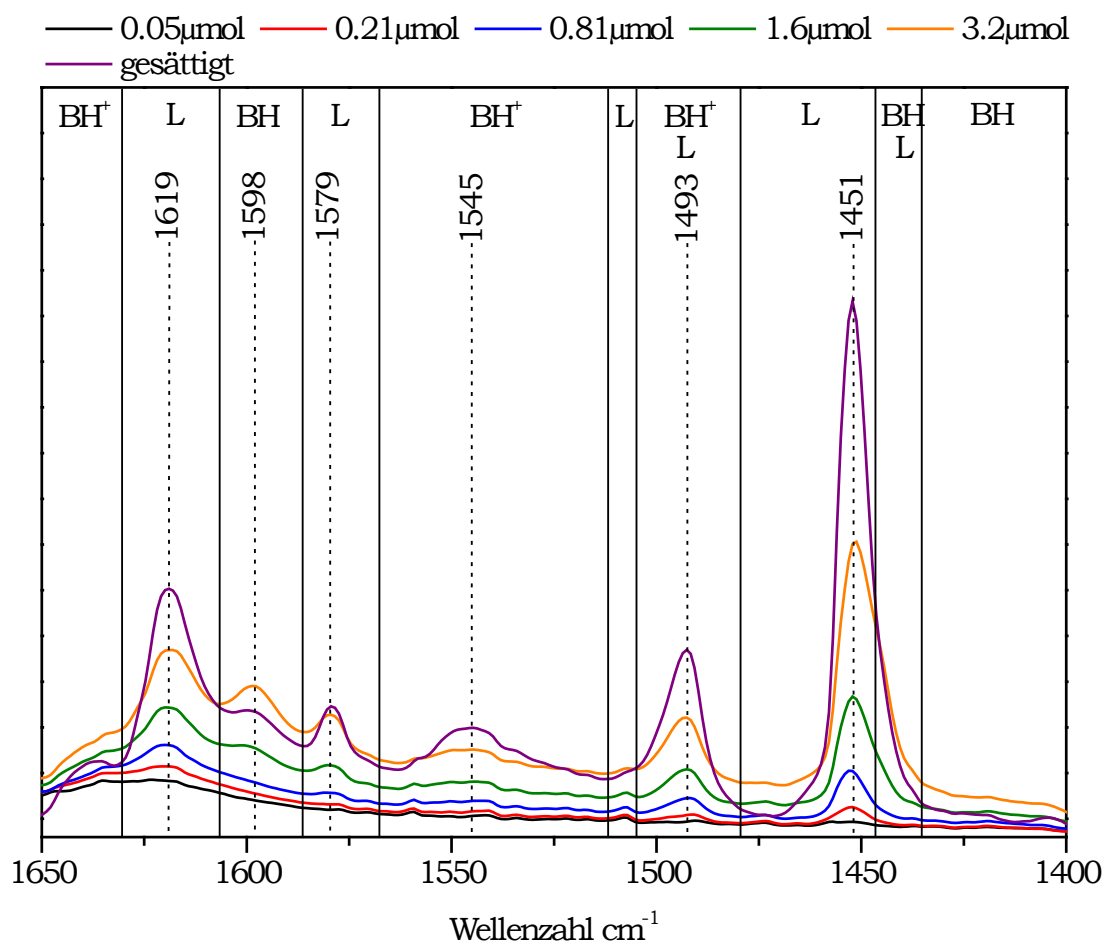


Abb. 23: IR-Differenzspektren von AHF2.1 mit adsorbiertem Pyridin (L- Lewis-saure Zentren/koordinativ, BH- schwache Brønsted-saure Zentren/Wasserstoffbrücken, BH<sup>+</sup>- mittelstarke Brønsted-saure Zentren/protoniertes Pyridin)

AHF1.1. Insgesamt ist die Lewissäurestärke jedoch als 'mittel' einzustufen. Um besser zwischen den Lewis-sauren Zentren zu differenzieren wurde auch CD<sub>3</sub>CN als Probenmolekül eingesetzt (siehe nächster Abschnitt). Deutlicher unterscheiden sich die beiden AHFs hier hinsichtlich ihrer Brønsted-sauren Eigenschaften: Im AHF2.1 sind deutlich mehr (mittel)starke (1545cm<sup>-1</sup>) als schwache (1598cm<sup>-1</sup>) Brønsted-saure Zentren nachweisbar. AHF1.1 besitzt hingegen fast ausschließlich schwache (1594cm<sup>-1</sup>) Brønsted-saure Zentren.

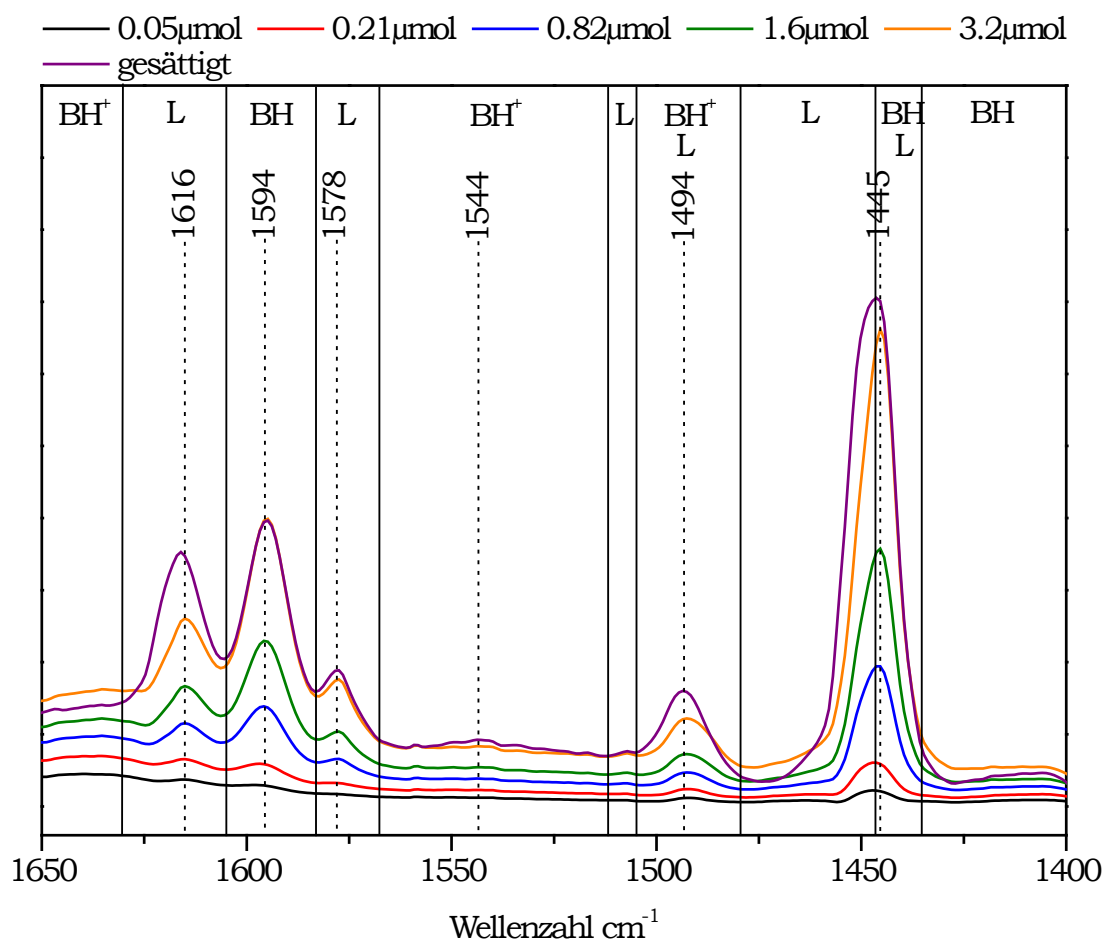


Abb. 24: IR-Differenzspektren von AHF1.1 mit adsorbiertem Pyridin (L- Lewis-saure Zentren/koordinativ, BH- schwache Brønsted-saure Zentren/Wasserstoffbrücken, BH<sup>+</sup>- mittelstarke Brønsted-saure Zentren/protoniertes Pyridin)

### Adsorption von CD<sub>3</sub>CN

Ähnlich wie bei Pyridin lassen sich auch durch dosierte Adsorption von CD<sub>3</sub>CN an saure Katalysatoren sowohl qualitative als auch halbquantitative Aussagen über deren Acidität treffen. Durch Wechselwirkung mit Lewis- und Brønsted-sauren Zentren wird die C≡N-Streckschwingung ( $\sim 2264\text{cm}^{-1}$ ) zu höheren Wellenzahlen verschoben. Der wichtigste Indikator für starke Wasserstoffbrücken (starke Brønsted-saure Zentren) ist das so genannte 'Trio': Das gemeinsame Auftreten von Banden im Bereich von  $\sim 2890$ ,  $\sim 2400$  und  $1700\text{cm}^{-1}$ . Des Weiteren kann sowohl die symmetrische ( $\sim 2126\text{cm}^{-1}$ ) als auch die asymmetrische ( $2257\text{cm}^{-1}$ ) Streckschwingung der CD<sub>3</sub>-Gruppe aufgrund schwacher Wechselwirkungen mit den Probenkanalwänden zu etwas niedrigeren Wellenzahlen verschoben werden. [11,69,70]

Die Extinktionsdifferenzspektren von AHF2.1 und AHF1.1 sind in Abb. 25 und Abb. 26 gezeigt. Als erstes muss erwähnt werden, dass das 'Trio', welches Wechselwirkungen von CD<sub>3</sub>CN mit starken Brønsted-sauren Zentren anzeigt, in beiden Proben



nicht auftritt. Mittels Pyridin-Adsorption (siehe vorheriger Abschnitt) wurden jedoch Brønsted-saure Zentren nachgewiesen. Demnach sind die vorhandenen Brønsted-sauren Zentren nicht stark genug, um mit dem *d3*-Acetonitrilstickstoff Wasserstoffbrücken zu bilden. Die leichte Verschiebung der symmetrischen ( $2117\text{cm}^{-1}$ ) und asymmetrischen ( $2220\text{cm}^{-1}$ ) Streckschwingung der  $\text{CD}_3$ -Gruppe zu niedrigeren Wellenzahlen, die eine schwache Wechselwirkungen von  $\text{CD}_3\text{CN}$  mit den Probenkanalwänden anzeigt, wird beobachtet. Die beiden intensivsten Banden sind starken (AHF2.1:  $2327\text{cm}^{-1}$  und AHF1.1:  $2326\text{cm}^{-1}$ ) und schwachen (AHF2.1:  $2273\text{cm}^{-1}$  und AHF1.1:  $2270\text{cm}^{-1}$ ) Lewis-sauren Zentren zuzuordnen [69]. Demnach besitzt AHF2.1 in etwa gleich viele starke und schwache Lewis-saure Zentren, AHF1.1 hingegen deutlich mehr schwache als starke Zentren. Zudem wird erkennbar, dass  $\text{CD}_3\text{CN}$  an die beiden Lewis-sauren Zentren, trotz ihrer unterschiedlichen Stärke, sehr gleichmäßig adsorbiert. Dies erklärt, weshalb die Lewis-sauren Zentren mit Pyridin als Probenmolekül nicht weiter differenziert werden konnten.

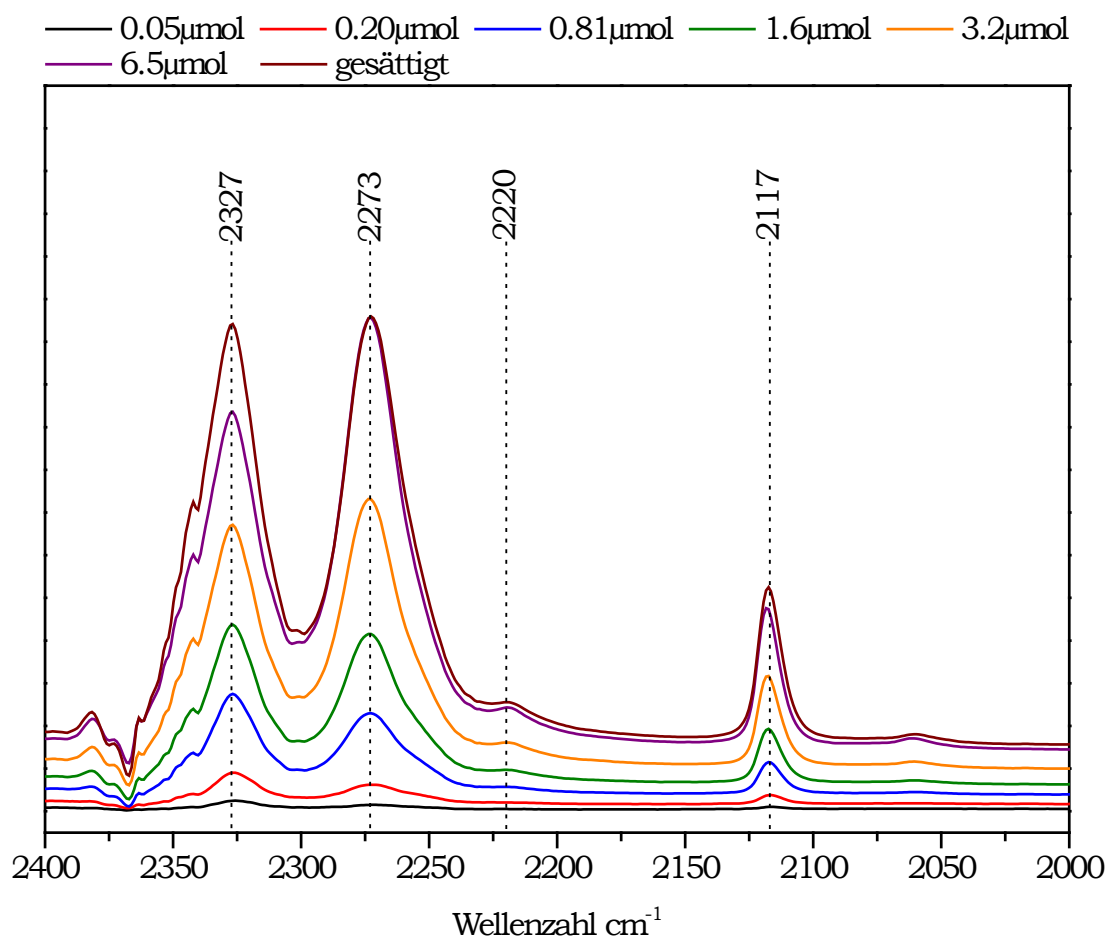


Abb. 25: IR-Differenzspektren von AHF2.1 mit adsorbiertem  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

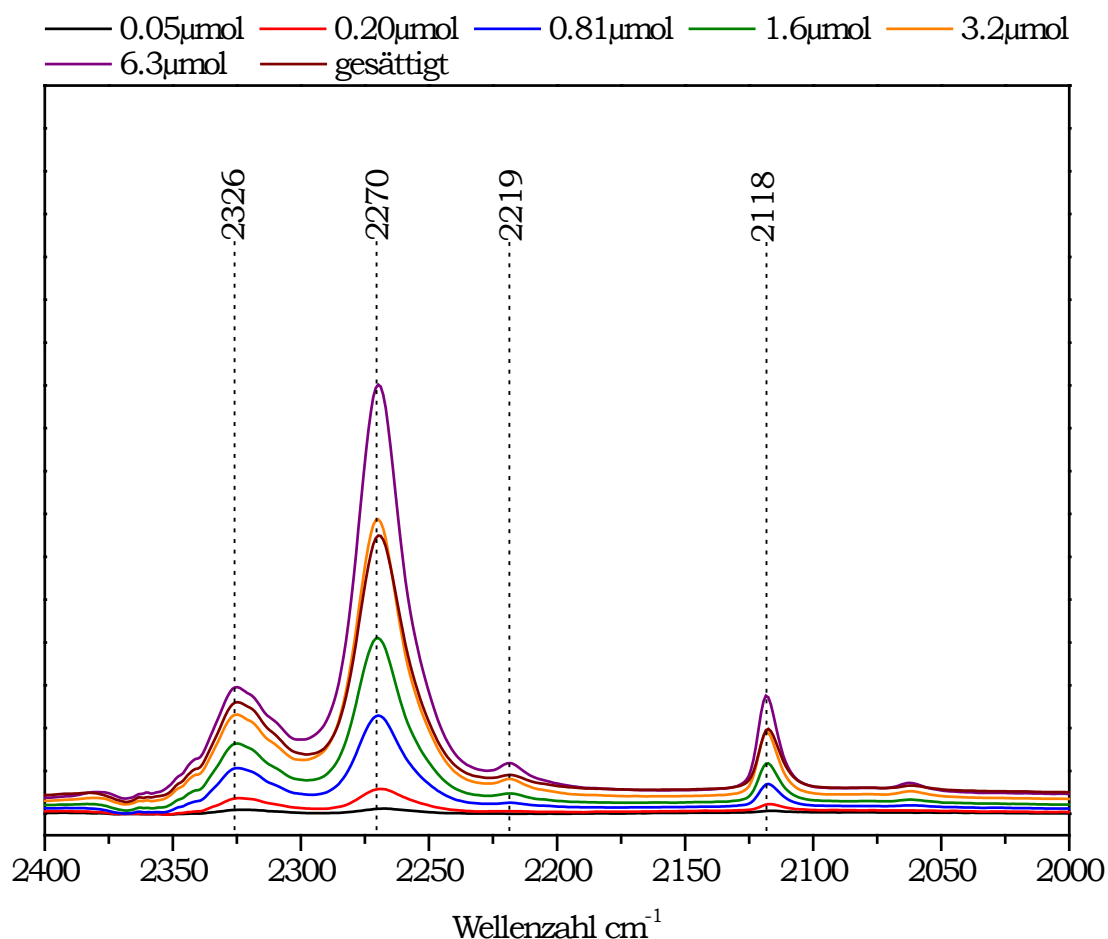


Abb. 26: IR-Differenzspektren von AHF1.1 mit adsorbiertem  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

### 3.1.5 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Alle dargestellten Aluminiumhydroxidfluoride sind, auch nach über zwei Jahren Lagerung in geschlossenen Gefäßen, röntgenamorph. Wird AHF2.1, welches unumgesetzte Isopropyl-Gruppen enthält (siehe 3.1.2), vollständig hydrolysiert (längere Lagerung an Luft oder zwei Tage unter mit Wasser gesättigter Atmosphäre) so erfolgt Kristallisation in der für Aluminiumhydroxidfluoride  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$  typischen kubischen Pyrochlorstruktur Abb. 27 [57,61]. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen von René König an ähnlichen Systemen [53]. Die Hydroxid- und Fluoridgruppen sind in den eckenverknüpften  $\text{Al}(\text{OH}/\text{F})_6$ -Oktaedern statistisch verteilt. Das dreidimensionale Netzwerk bildet eine Kanalstruktur, die hier durch Einlagerung von Wasser stabilisiert wird.

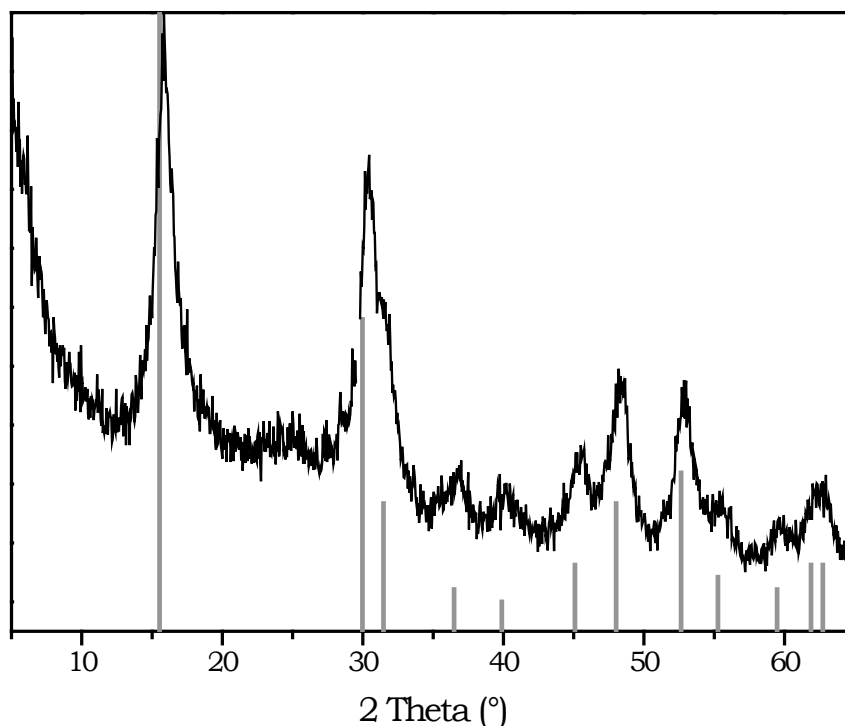


Abb. 27: Röntgendiffraktogramm von hydrolysiertem, kristallisiertem AHF2.1 (die grauen Linien repräsentieren die Reflexlagen von  $\text{AlF}_{1.65}(\text{OH})_{1.35} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (PDF card 18-24))

### 3.1.6 Spezifische Oberfläche und Porosität

Um Aussagen über die spezifische Oberfläche und Porosität der Katalysatoren zu erhalten, wurden Stickstoffsorptionsisothermen bei 77K aufgenommen (Abb. 28) und nach den Empfehlungen von Leofanti *et al.* [71] ausgewertet. Die Berechnung der spezifischen Oberfläche erfolgte mit dem von Brunauer, Emmet und Teller (BET) [72] entwickelten Modell. Dabei ist zu beachten, dass dieses Modell nicht für mikroporöse Festkörper gilt.

Die Adsorptionsisotherme von AHF3.0 ist typisch für mikroporöse Festkörper ( $d_{\text{mik-ro}} < 2\text{nm}$ ). Da keine Hysterese auftritt sind überwiegend Blindporen (Poren die nur auf einer Seite offen sind) vorhanden [71]. Demnach ist im AHF3.0 kein poröses Netzwerk vorhanden, weshalb es keine gute katalytische Aktivität aufweisen dürfte. Das BET-Modell lässt sich streng genommen nicht auf mikroporöse Festkörper anwenden, da jedoch auch kein anderes zur Verfügung stehendes Modell zur Oberflächenbestimmung angewendet werden kann wird der Wert in Tab. 6 trotzdem angegeben.

Für eine Mischung aus meso- und makroporösen Poren ( $d_{\text{meso}} = 2\text{-}50\text{nm}$ ,  $d_{\text{mak-ro}} > 50\text{nm}$ ) spricht die Adsorptionsisotherme des AHF2.1. Der Hysteresetyp ist sowohl charakteristisch für poröse Netzwerke, welche mit zylindrischen Kanälen durchzogen sind, als auch für aus sphärischen Partikeln bestehende Aggregate oder Agglo-

merate [71] . Für den Einsatz als Katalysator wäre eine poröse Netzwerkstruktur eine optimale Voraussetzung. Die TEM-Untersuchungen (Kapitel 3.1.7) geben darüber Aufschluss.

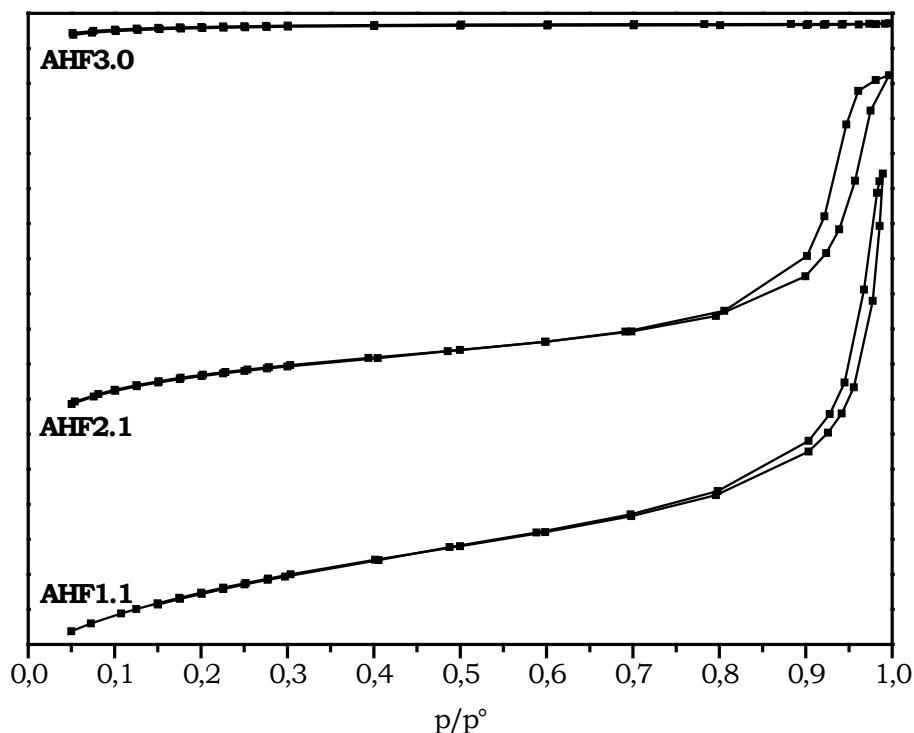


Abb. 28: Adsorptions- und Desorptionsisothermen ( $N_2$ , 77K) der AHF

Die Adsorptionsisotherme des AHF1.1 ist typisch für makroporöse Festkörper. Die Hysterese ist typisch für aus Agglomeraten oder Aggregaten bestehende Festkörper mit schlitzförmigen Poren [71] . Diese Textur ist ebenfalls eine gute Voraussetzung für den Einsatz als Katalysator.

Mit Hilfe des BET-Modells wurden die in Tab. 6 aufgeführten spezifischen Oberflächen berechnet. Die Katalysatoroberfläche ist ungewöhnlich groß und erhöht sich mit steigendem Hydroxid- und sinkendem Fluoridanteil. Diese Tendenz wurde bereits von Christoph Stosiek an vergleichbaren Aluminiumhydroxidfluoriden festgestellt [55] , wobei die Werte seiner Systeme um durchschnittlich  $100\text{m}^2/\text{g}$  niedriger waren.

Tab. 6: Spezifische Oberfläche ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) der AHF  
(Der Wert für AHF3.0 hat nur eingeschränkte Gültigkeit.)

AHF3.0	AHF2.1	AHF1.1
<b>280</b>	550	650

Die porösen Eigenschaften und die hohe Oberfläche von AHF2.1 und AHF1.1 sind optimale Voraussetzungen für deren Einsatz als Katalysatoren. Das mikroporöse

AHF3.0 scheint aufgrund der vorhandenen Blindporen, trotz der relativ hohen spezifischen Oberfläche, eher weniger gut geeignet zu sein.

### 3.1.7 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Aufnahmen (Abb. 29, Abb. 30) zeigen die hochporöse Netzwerkstruktur von AHF2.1. Bei 20.000facher Vergrößerung wird die Meso- und Makroporosität des Materials deutlich. Damit kann das Ergebnis der Stickstoff-Sorptionsisothermen (Kapitel 3.1.6) bestätigt und verfeinert werden.

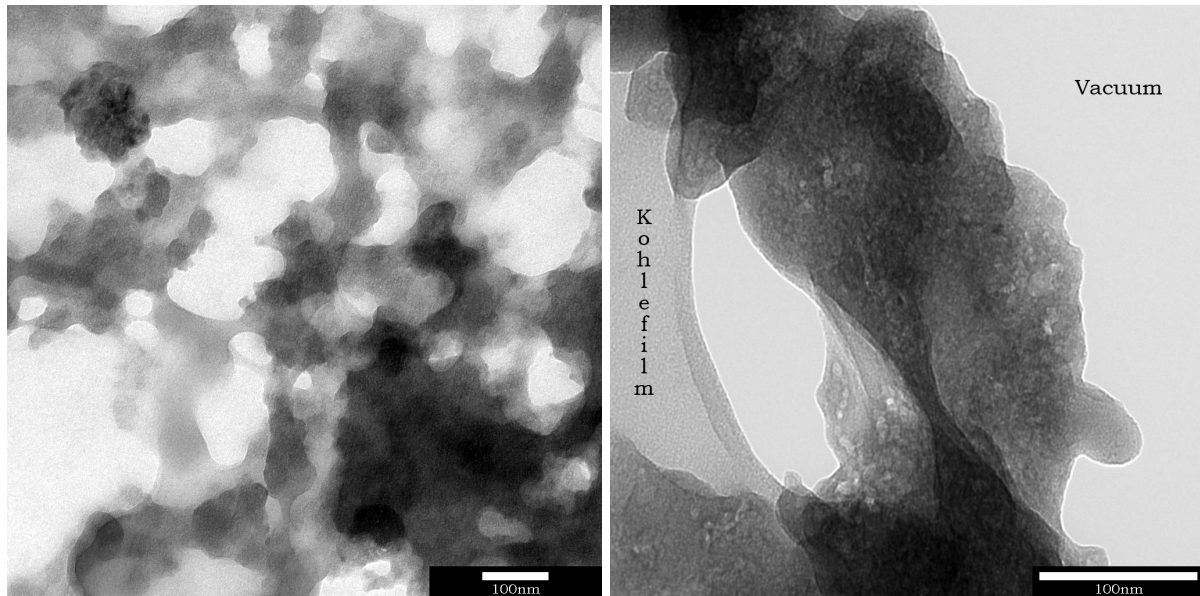


Abb. 29: CTEM-Aufnahmen von AHF2.1 (Probe: 0.5%Au-AHF2.1): links: 20.000x, rechts: 50.000x

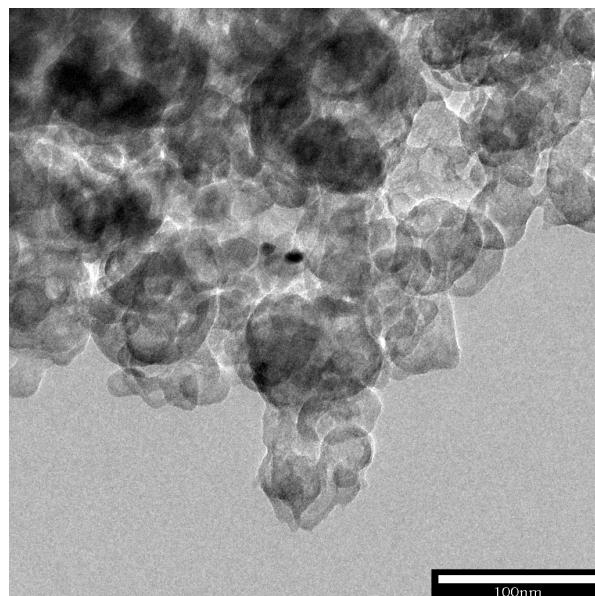


Abb. 30: HRTEM-Aufnahme von AHF2.1 (Probe: 0.5%Pt-AHF2.1, 50.000x)

### 3.1.8 Zusammenfassung der Eigenschaften der AHF

In Tab. 7 sind die wichtigsten Eigenschaften der untersuchten AHF zusammengefasst. Die drei dargestellten AHF unterscheiden sich deutlich von einander. Mit abnehmendem Fluorierungsgrad steigt der Hydroxid- und sinkt der Isopropoxidanteil im Festkörper.

Tab. 7: Zusammenfassung der wichtigsten Eigenschaften der AHF

	Summenformel	Al-Polyeder	Lewis-saure Zentren	Brønsted-saure Zentren	Porosität	Oberfläche
<b>AHF3.0</b>	$\text{AlF}_{2.4}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.6}$	$\text{AlF}_{5.0}\text{O}_{1.0}$	keine	keine	mikroporös, Blindporen	(280m <sup>2</sup> /g)
<b>AHF2.1</b>	$\text{AlF}_{1.7}(\text{OH})_{1.0}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.3}$	$\text{AlF}_{4.4}\text{O}_{1.6}$ $\text{AlF}_3\text{O}_2$ ( $\text{AlO}_4$ / $\text{AlFO}_3$ )	starke ≈ schwache	mittelstarke	meso-/makroporös, poröse Netzwerkstruktur	550m <sup>2</sup> /g
<b>AHF1.1</b>	$\text{AlF}_{0.9}(\text{OH})_{1.9}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.2}$	$\text{AlF}_{3.6}\text{O}_{2.4}$ $\text{AlF}_3\text{O}_2$ $\text{AlFO}_3$	starke << schwache	schwache	makroporös, Agglomerate bzw. Aggregate	650m <sup>2</sup> /g

Im AHF3.0 sind keine unterkoordinierten Aluminiumspezies vorhanden. Deshalb ist es auch nicht verwunderlich, dass keine Lewis- und Brønsted-sauren Zentren nachgewiesen werden konnten. Trotz der relativ hohen Oberfläche sollte die mikroporöse Textur mit Blindporen Stofftransportprozesse weitgehend unterbinden. Damit dürfte das AHF3.0 als Katalysator für die Isomerisierung von Citronellal zu Isopulegolen nicht geeignet sein.

Im AHF2.1 und AHF1.1 sind unterkoordinierte Aluminiumspezies vorhanden, welche potentiellen Lewis-sauren Zentren entsprechen. AHF2.1 besitzt etwa gleich viele starke und schwache Lewis-saure Zentren, AHF1.1 hingegen hauptsächlich schwache Lewis-saure Zentren. Die Brønsted-sauren Zentren des AHF2.1 sind als mittelstark, die des AHF1.1 hingegen als schwach einzustufen. Sowohl die Textur des AHF2.1 mit seiner porösen Netzwerkstruktur als auch AHF1.1, welches aus Agglomeraten bzw. Aggregaten besteht, ermöglicht, in Kombination mit der hohen Oberfläche, Stofftransportprozesse. Damit ist sowohl AHF2.1 als auch AHF1.1 potentiell als Katalysator für die Isomerisierung von Citronellal zu Isopulegolen geeignet. Vor allem die unterschiedliche Acidität der beiden Katalysatoren dürfte für etwaige Reaktivitätsunterschiede ausschlaggebend sein, da diese den größten direkten Einfluss auf die katalytische Reaktion hat und sich die beiden AHF hierin deutlich von einander unterscheiden.

### 3.2 Modifizierte AHF2.1

Um den Einfluss der bei der Synthese von edelmetallbeladenen AHF2.1 zwangsweise modifizierten Syntheseparameter auf das Aluminiumhydroxidfluorid AHF2.1 einzuschätzen, wurden die entsprechenden Parameter bei der Sol-Gel-Synthese von AHF2.1 einzeln untersucht. Diese modifizierten AHF2.1 wurden mittels Elementaranalyse und Stickstoffsorptionsisothermen charakterisiert. Bei der Diskussion der Ergebnisse muss natürlich beachtet werden, dass die direkte Zugabe von Wasser oder Säuren nicht unmittelbar vergleichbar ist mit der *in situ* Freisetzung dieser Reaktanden während der Synthese der edelmetallhaltigen AHF2.1.

#### 3.2.1 Elementaranalyse (C, H, F)

Ausgehend von der mittels Thermo- und Elementaranalyse (siehe 3.1.2) bestimmten Summenformel für AHF2.1 ( $\text{AlF}_{1.7}(\text{OH})_{1.0}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.3}$ ) wurde aus den C-, H- und F-Gehalten der modifizierten AHF2.1 deren jeweilige Summenformel berechnet (Tab. 8).

Tab. 8: C-, H-, -F-Gehalt und berechnete Summenformeln der modifizierten AHF2.1 (die eingeklammerten Werte entsprechen den aus der Summenformel berechneten)

	Entsprechung	C%	H%	F%	Summenformel
<b>AHF2.1 reflux</b>	alle EM-AHF2.1	14 (15)	4 (3)	35 (35)	$\text{AlF}_{1.8}(\text{OH})_{0.8}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.4}$
<b>AHF2.1 + H<sub>2</sub></b>	Pd-, Pt-AHF2.1	14 (12)	4 (3)	34 (34)	$\text{AlF}_{1.7}(\text{OH})_{1.0}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.3}$
<b>AHF2.1 + 1.5mol% N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	Pd-, Ag-, Au-AHF2.1	13 (12)	4 (3)	34 (34)	$\text{AlF}_{1.7}(\text{OH})_{1.0}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.3}$
<b>AHF2.1 + 2.0mol% HAc</b>	1.0%Pd-AHF2.1	14 (12)	4 (3)	33 (33)	$\text{AlF}_{1.7}(\text{OH})_{1.0}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.3}$
<b>AHF2.1 + 6.0mol% HCl</b>	1.0%Pt-AHF2.1	15 (15)	4 (4)	33 (33)	$\text{AlF}_{1.7}(\text{OH})_{0.9}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.4}$
<b>AHF2.1 + 1.0mol% HNO<sub>3</sub></b>	1.0%Ag-AHF2.1	14 (12)	4 (3)	34 (34)	$\text{AlF}_{1.7}(\text{OH})_{1.0}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.3}$
<b>AHF2.1 + 6.0mol% H<sub>2</sub>O</b>	1.0%Pt-AHF2.1	11 (12)	4 (3)	33 (34)	$\text{AlF}_{1.7}(\text{OH})_{1.0}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.3}$
<b>AHF2.1 + 4vol% MeOH</b>	0.5 und 1.0%Ag-AHF2.1	11 (11)	4 (3)	40 (40)	$\text{AlF}_{2.0}(\text{OH})_{0.7}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.3}$

Die Summenformel der modifizierten AHF2.1 bleibt nahezu unbeeinflusst von den unterschiedlichen Zusätzen. Die kleinen Abweichungen beim AHF2.1 reflux und AHF2.1+HCl sind sehr wahrscheinlich auf nicht vermeidbare Schwankungen zurückzuführen, die auch beim AHF2.1 im Rahmen der Reproduzierbarkeit beobachtet wurden. Einzig die Zugabe größerer Methanolmengen verändert den Fluoride-

rungsgrad signifikant, was auf den großen Einfluss von Methanol auf die Solbildung zurückzuführen ist.

### 3.2.2 Spezifische Oberfläche und Porosität

#### Befunde

Die Porosität der modifizierten AHF2.1 entspricht erwartungsgemäß derjenigen des reinen AHF2.1 (Kapitel 3.1.6). Die spezifische Oberfläche (Tab. 9) ist allerdings in allen Fällen signifikant größer. Schon allein das Refluxieren für eine Stunde führt zu einer Oberflächenvergrößerung von über 100m<sup>2</sup>/g. Davon ausgehend, wirken sich der Zusatz von Salzsäure und das Einleiten von Wasserstoff eher negativ auf die Oberflächengröße aus. Nahezu unbeeinflusst bleibt die spezifische Oberfläche vom Hydrazin-, Essigsäure- und Salpetersäurezusatz. Der Zusatz von Wasser hat mit Abstand den größten Einfluss: Die spezifische Oberfläche erhöht sich um 170m<sup>2</sup>/g. Auch die Zugabe größerer Mengen Methanol führt zu einer starken Oberflächenvergrößerung. Inwiefern die spezifische Oberfläche der modifizierten AHF2.1 Vorhersagen über die spezifischen Oberflächen der edelmetallbeladenen AHF2.1 zulässt wird in Kapitel 3.3.3 erörtert.

Tab. 9: Spezifische Oberflächen der modifizierten AHF2.1 (alle wurden refluxiert)

	Entsprechung	Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)
<b>AHF2.1 reflux</b>	alle EM-AHF2.1	680
<b>AHF2.1 + H<sub>2</sub></b>	Pd-, Pt-AHF2.1	620
<b>AHF2.1 + 1.5mol%N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	Pd-, Ag-, Au-AHF2.1	700
<b>AHF2.1 + 2.0mol%HAc</b>	1.0%Pd-AHF2.1	710
<b>AHF2.1 + 6.0mol%HCl</b>	1.0%Pt-AHF2.1	630
<b>AHF2.1 + 1.0mol%HNO<sub>3</sub></b>	1.0%Ag-AHF2.1	680
<b>AHF2.1 + 6.0mol%H<sub>2</sub>O</b>	1.0%Pt-AHF2.1	850
<b>AHF2.1 + 4vol%MeOH</b>	0.5 und 1.0%Ag-AHF2.1	810

#### Einfluss von Säuren

Es ist allgemein bekannt, dass die Durchführung der Sol-Gel-Reaktion bei niedrigen pH-Werten zu Xerogelen mit niedrigerer Oberfläche führt. Dies ist auf die kinetische Bevorzugung der Hydrolyse- bzw. Fluorolysereaktion zurückzuführen, die vermehrt zur Bildung von kleinen Solpartikeln führt. Die daraus gebildete hochporöse Gelstruktur kollabiert größtenteils im trockenen Xerogel, so dass die spezifische Oberfläche vermindert wird. [13,73] Da es sich bei Solen um dynamische Systeme handelt, ist davon auszugehen dass auch eine nachträgliche Säurezugabe zu



Xerogelen mit niedrigeren spezifischen Oberflächen führt. Die beobachtete Erniedrigung der Oberfläche bei Zugabe von Salzsäure lässt sich darauf zurückführen. Die Säurestärke von Essigsäure ist hingegen zu gering, weshalb diese die Oberfläche kaum beeinflusst. Die direkte Zugabe von wasserfreier Salpetersäure führte zur Reaktion mit dem verwendeten Lösungsmittel THF (Peroxidbildung), deshalb blieb die Oberfläche des Xerogels nahezu unbeeinflusst.

#### „Netzwerkbildner“ - Wasser, Methanol und erhöhte Temperatur

Sowohl Wasser als auch Methanol fungieren im Sol-Gel-Prozess als eine Art „Netzwerkbildner“. Über die freien Elektronenpaare am Sauerstoff koordinieren sie an ungesättigte Metallzentren und vernetzen so über die Ausbildung von Wasserstoffbrücken die Solpartikel miteinander. Diese dichte Netzwerkstruktur bleibt auch im getrockneten Zustand erhalten, so dass Xerogele mit größerer spezifischer Oberfläche entstehen. [12,74] Durch das Refluxieren der Sole werden Kondensationsprozesse kinetisch günstiger, so dass vermehrt Partikelvernetzung stattfindet und somit die Oberfläche der Xerogele vergrößert wird.

#### „Netzwerkstörer“ – Durchleiten von Wasserstoff

Es ist nicht verwunderlich, dass das Durchleiten eines Gases, ähnlich wie das Rühren, störend auf die Netzwerkstruktur einwirkt. Die verringerte Oberfläche des mit Wasserstoff behandelten Xerogels lässt sich damit erklären.

### **3.3 Edelmetallbeladenes AHF2.1**

#### **3.3.1 Erweiterte Sol-Gel-Synthese**

Um die Edelmetalle auf dem Träger (AHF2.1) abzuscheiden wurde das Verfahren der reduktiven Ablagerungspräzipitation gewählt (siehe 2.2.2). Der größte Vorteil besteht darin, dass keine Nachbehandlung des Xerogels bei hohen Temperaturen notwendig ist, so dass das temperaturinstabile AHF2.1 (siehe 3.1.2) erhalten bleibt. Zudem sollen nur gut reduzierbare Edelmetalle eingesetzt werden, weshalb die chemische Reduktion dieser in flüssiger Phase möglich ist. Im Gegensatz zur „klassischen“ Ablagerungspräzipitation wurde nicht vom re-suspendierten Träger ausgegangen, sondern vom AHF2.1-Sol. Diese Kombination der Sol-Gel-Synthese mit der reduktiven Ablagerungspräzipitation verringert die Zahl der Arbeitsschritte im Vergleich zur „klassischen“ Vorgehensweise und ermöglicht durch die Ablagerung des Edelmetalls in kolloidaler Lösung eine sehr gute Metalldispersion. In der Literatur

wurde die Kombination aus Sol-Gel-Synthese und reduktiver Ablagerungspräzipitation zur Synthese edelmetallhaltiger Katalysatoren, nach zugänglichem Kenntnisstand, bisher noch nicht beschrieben.

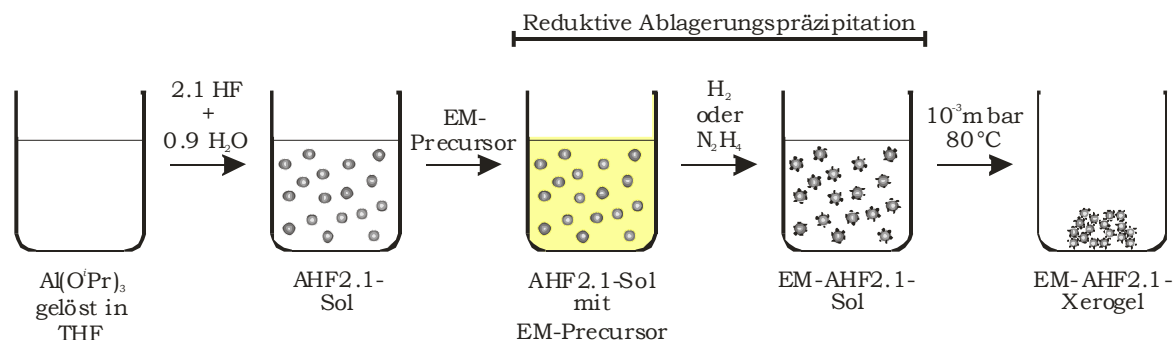


Abb. 31: Sol-Gel-Synthese mit reduktiver Ablagerungspräzipitation

Tab. 10: Fotoaufnahmen vom Syntheseverlauf von 0.1%Au-AHF2.1 und 1.0%Pd-AHF2.1

	AHF2.1-Sol	AHF2.1-Sol mit EM-Precursor	EM-AHF2.1-Sol	EM-AHF2.1-Xerogel
<b>0.1%Au-AHF2.1</b>				
<b>1.0%Pd-AHF2.1</b>				

Die genaue Syntheseroute ist schematisch in Abb. 31 dargestellt und anhand von Fotoaufnahmen in Tab. 10 dokumentiert. Zunächst wird das AHF2.1-Sol mit dem gelösten EM-Precursor versetzt. Anschließend erfolgt die Reduktion des Edelmetalls mit molekularem Wasserstoff (Pd, Pt) oder Hydrazin (Pd, Ag, Au) unter Rückflussbedingungen. Diese beiden Reduktionsmittel sind eher mild, so dass die Reduktion allmählich von statten geht und die Edelmetallkeime genug Zeit haben, sich auf AHF2.1 abzulagern anstatt in der Lösung zu agglomerieren. Außerdem bleiben keine Abbauprodukte der Reduktionsmittel im Sol zurück, so dass keine Verunreinigung des Sols auftritt. Die erfolgreiche Reduktion kann anhand der Farbänderung nachvollzogen werden (Pd, Pt: gelb zu schwarz, Ag: weiß/farblos zu braun, Au: gelb zu rosa/violett). Nach der Reduktion wird das EM-AHF2.1-Sol genau wie sonst das AHF2.1-Sol unter vermindertem Druck bei 80°C getrocknet und somit ins Xerogel überführt. Das Xerogel ist bereits der fertige Katalysator, eine Nachbehandlung entfällt.

### 3.3.2 Elementaranalyse (C, H, F, N, Cl)

Aus dem C-, H-, und F-Gehalt der edelmetallbeladenen AHF2.1 wurde deren Summenformel, ausgehend vom reinen AHF2.1 ( $\text{AlF}_{1.7}(\text{OH})_{1.0}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.3}$ , siehe 3.1.2) berechnet (Tab. 11).

Tab. 11: C-, H-, F-, N-, Cl-Gehalt und berechnete Summenformeln der edelmetallbeladenen AHF2.1 (die eingeklammerten Werte entsprechen den aus der Summenformel berechneten)

	C%	H%	F%	N%	Cl%	Summenformel
<b>1.0%Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1</b>	12 (11)	4 (3)	41 (42)	-	-	$\text{Pd}_{0.01}\text{AlF}_{2.1}(\text{OH})_{0.6}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.3}$
<b>0.5% Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1</b>	12 (11)	4 (3)	44 (42)	-	-	$\text{Pd}_{0.005}\text{AlF}_{2.1}(\text{OH})_{0.6}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.3}$
<b>0.1% Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1</b>	11 (11)	4 (3)	38 (38)	-	-	$\text{Pd}_{0.001}\text{AlF}_{1.9}(\text{OH})_{0.8}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.3}$
<b>1.0%Pd<sub>H2</sub>-AHF2.1</b>	11 (11)	4 (3)	39 (38)	-	-	$\text{Pd}_{0.01}\text{AlF}_{1.9}(\text{OH})_{0.8}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.3}$
<b>0.5%Pd<sub>H2</sub>-AHF2.1</b>	13 (11)	4 (3)	40 (40)	-	-	$\text{Pd}_{0.005}\text{AlF}_{2.0}(\text{OH})_{0.7}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.3}$
<b>0.1%Pd<sub>H2</sub>-AHF2.1</b>	13 (12)	4 (3)	32 (32)	-	-	$\text{Pd}_{0.001}\text{AlF}_{1.6}(\text{OH})_{1.1}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.3}$
<b>1.0%Pt-AHF2.1</b>	12 (11)	4 (3)	40 (39)	-	2 (<3)	$\text{Pt}_{0.01}\text{AlF}_{2.0}(\text{OH})_{0.7}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.3}$
<b>0.5%Pt-AHF2.1</b>	11 (11)	4 (3)	38 (39)	-	<2 (<3)	$\text{Pt}_{0.005}\text{AlF}_{2.0}(\text{OH})_{0.7}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.3}$
<b>0.1%Pt-AHF2.1</b>	12 (11)	4 (3)	42 (42)	-	-	$\text{Pt}_{0.001}\text{AlF}_{2.1}(\text{OH})_{0.6}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.3}$
<b>1.0%Ag-AHF2.1</b>	11 (11)	4 (3)	37 (36)	0.1 (-)	-	$\text{Ag}_{0.01}\text{AlF}_{1.8}(\text{OH})_{0.9}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.3}$
<b>0.5%Ag-AHF2.1</b>	11 (11)	4 (3)	31 (32)	-	-	$\text{Ag}_{0.005}\text{AlF}_{1.6}(\text{OH})_{1.1}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.3}$
<b>0.1%Ag-AHF2.1</b>	10 (11)	4 (3)	35 (34)	-	-	$\text{Ag}_{0.001}\text{AlF}_{1.7}(\text{OH})_{1.0}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.3}$
<b>1.0%Au-AHF2.1</b>	12 (11)	4 (3)	40 (41)	-	<2 (<3)	$\text{Au}_{0.01}\text{AlF}_{2.1}(\text{OH})_{0.6}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.3}$
<b>0.5%Au-AHF2.1</b>	10 (11)	4 (3)	42 (42)	-	<1 (<3)	$\text{Au}_{0.005}\text{AlF}_{2.1}(\text{OH})_{0.6}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.3}$
<b>0.1%Au-AHF2.1</b>	12 (11)	4 (3)	42 (42)	-	-	$\text{Au}_{0.001}\text{AlF}_{2.1}(\text{OH})_{0.6}(\text{O}^i\text{Pr})_{0.3}$

Außer den silberhaltigen AHF2.1 sowie 0.1%Pd<sub>H2</sub>-AHF2.1 und 0.1%Pt-AHF2.1 weisen alle edelmetallbeladenen (Pd, Pt, Au) AHF2.1 einen signifikant höheren Fluorid-

gehalt auf. Die entsprechenden modifizierten AHF2.1 zeigen diese Tendenz jedoch nicht (siehe 3.2.1). Demnach lässt sich dieser Effekt nicht durch das Vorhandensein von Säure oder zusätzlichem Wasser begründen. Möglicherweise begünstigt die Anwesenheit nanostrukturierter Edelmetalle (Pd, Pt und Au), die Fluorolyse von Aluminiumisopropoxid.

### 3.3.3 Spezifische Oberfläche und Porosität

Die Form der Sorptionsisothermen entspricht erwartungsgemäß derjenigen von AHF2.1, d.h. es liegt ein hochporöses Netzwerk mit Meso- und Makroporen vor (Kapitel 3.1.6). Die spezifische Oberfläche der einzelnen Katalysatoren (Tab. 12) variiert stark. Der niedrigste Wert mit  $490\text{m}^2/\text{g}$  wurde für 0.1%Au-AHF2.1, der höchste mit  $790\text{m}^2/\text{g}$  für 0.5%Ag-AHF2.1 gemessen. Mit Hilfe der modifizierten AHF2.1 (Kapitel 3.2.2) soll nun versucht werden, die Ursachen für diese Schwankungen zu erörtern. Dazu dient die spezifische Oberfläche des refluxierten AHF2.1 mit  $680\text{m}^2/\text{g}$  als Ausgangswert.

Tab. 12: Spezifische Oberflächen (in  $\text{m}^2/\text{g}$ ) der edelmetallbeladenen AHF2.1

<b>1.0%Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1</b>	<b>0.5%Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1</b>	<b>0.1%Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1</b>
<b>530</b>	530	730
<b>1.0%Pd<sub>H2</sub>-AHF2.1</b>	<b>0.5%Pd<sub>H2</sub>-AHF2.1</b>	<b>0.1%Pd<sub>H2</sub>-AHF2.1</b>
<b>720</b>	700	750
<b>1.0%Pt-AHF2.1</b>	<b>0.5%Pt-AHF2.1</b>	<b>0.1%Pt-AHF2.1</b>
<b>660</b>	600	600
<b>1.0%Ag-AHF2.1</b>	<b>0.5%Ag-AHF2.1</b>	<b>0.1%Ag-AHF2.1</b>
<b>780</b>	790	740
<b>1.0%Au-AHF2.1</b>	<b>0.5%Au-AHF2.1</b>	<b>0.1%Au-AHF2.1</b>
<b>690</b>	640	490

#### Palladium

Laut den modifizierten AHF2.1 hat weder die während der Reduktion aus dem Pd(OAc)<sub>2</sub> freigesetzte Essigsäure noch das Hydrazin einen signifikanten Einfluss, aber das Einleiten von Wasserstoff verringert die Oberfläche etwas. Die Oberfläche der mit Wasserstoff reduzierten Pd-AHF2.1 haben auch die Größenordnung des refluxierten AHF2.1. Die Oberflächen der mit Hydrazin reduzierten Pd-AHF2.1 sind jedoch, insbesondere bei höherer Pd-Konzentration, deutlich niedriger. Bei der Interpretation muss beachtet werden, dass das Hydrazin im modifizierten AHF2.1 nicht verbraucht wurde, bei Anwesenheit von Pd(II) allerdings als Reduktionsmittel fungiert. Die Oxidation von Hydrazin führt jedoch zur Freisetzung von Protonen:

$\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2} \text{N}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  [75] . Damit fungiert Hydrazin hier als Säure und diese verringern bekanntermaßen die Oberfläche der Xerogele (siehe 3.2.2).

### Platin

Das Einleiten von Wasserstoff („Netzwerkstörer“) und die während der Reduktion aus dem  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  freiwerdende Salzsäure (Protonenlieferant) sollten laut den modifizierten AHF2.1 einen oberflächenerniedrigenden Effekt haben. Das Kristallwasser („Netzwerkbildner“) hingegen einen stark oberflächenvergrößernden Einfluss. Bei den niedrigeren Pt-Konzentrationen scheint der oberflächenerniedrigende Effekt des Wasserstoffs vorherrschend zu sein. Erst beim 1.0%Pt-AHF2.1 kommt der oberflächenvergrößernde Einfluss des Kristallwassers zu tragen. Damit lassen sich die gemessenen spezifischen Oberflächen der Pt-AHF2.1 gut auf den Einfluss des Wasserstoffs und Kristallwassers zurückführen.

### Silber

Der Zusatz von Hydrazin und die aus dem  $\text{AgNO}_3$  freiwerdende Salpetersäure haben laut den modifizierten AHF2.1 keinen Einfluss auf die spezifische Oberfläche. Da die Salpetersäure, im Gegensatz zum modifizierten AHF2.1, jedoch *in situ* freigesetzt wird und somit wahrscheinlich nicht das THF oxidiert sondern als Protonenlieferant dient, ist von einem eher oberflächenerniedrigendem Einfluss auszugehen. Auch Hydrazin sollte in diesem System als Protonenlieferant auftreten (siehe Palladium). Die Erhöhung der Oberfläche um  $100\text{m}^2/\text{g}$  ist demnach eindeutig dem Methanol zuzuschreiben, welches als Lösungsmittel für das  $\text{AgNO}_3$  eingesetzt wurde und als „Netzwerkbildner“ fungiert und dem Säureeinfluss entgegenwirkt.

### Gold

Laut den modifizierten AHF2.1 hat der Zusatz von Hydrazin keinen, die aus  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  freiwerdende Salzsäure einen erniedrigenden und das Kristallwasser einen vergrößernden Einfluss auf die spezifische Oberfläche. Dass Hydrazin in diesem System allerdings eher als Protonenlieferant dient und somit oberflächenerniedrigend wirkt wurde anhand der Pd-AHF2.1 dargelegt. Mit steigendem Goldgehalt steigt auch die Salzsäure, Hydrazin und Wasserkonzentration, so dass sich die entgegengesetzten Einflüsse größtenteils aufheben und die Oberflächen der Au-AHF2.1 in der Größenordnung des refluxierten AHF2.1 liegen. Allein die Oberfläche des 0.1%Au-AHF2.1 ist deutlich niedriger. Offensichtlich ist hier der durch die freigesetzten Protonen verursachte oberflächenerniedrigende Effekt vorherrschend.

## Zusammenfassung

Die auftretenden Unterschiede in den spezifischen Oberflächen der edelmetallbeladenen AHF2.1 konnten mit Hilfe der modifizierten AHF2.1 auf den Einfluss von Protonenlieferanten (HCl, Hydrazin), „Netzwerkbildnern“ (H<sub>2</sub>O, MeOH) und „Netzwerkstörern“ (H<sub>2</sub>) zurückgeführt werden. Da in den Systemen oftmals sowohl oberflächenerniedrigende als auch -erhöhende Zusatzstoffe Verwendung finden bleibt eine konkrete Vorhersage der spezifischen Oberflächen derartiger Xerogele schwierig.

### 3.3.4 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Erwartungsgemäß (siehe 3.1.5) ist der fluoridische Support (AHF2.1) röntgenamorph. Trotz der niedrigen Konzentration sind für Gold und Platin die charakteristischen (111)- und (200)-Reflexe erkennbar (PDF card: Pt: 87-640, Au: 4-784).

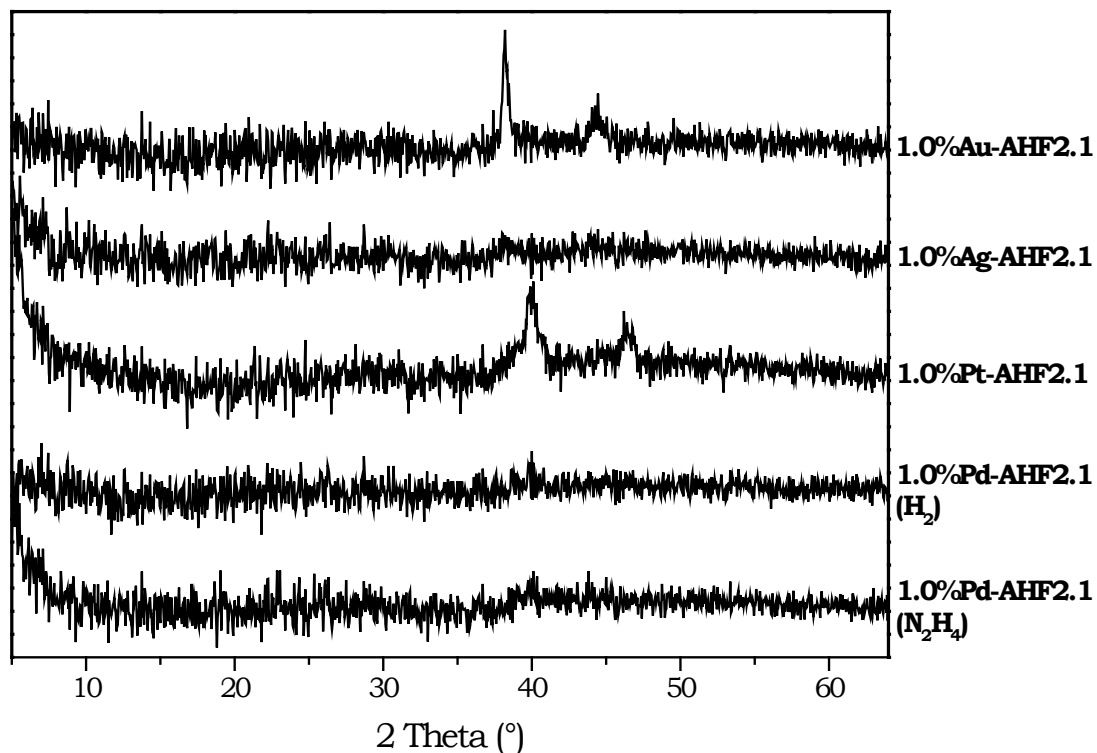


Abb. 32: Röntgendiffraktogramme der 1.0%EM-AHF2.1

Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung  $D_{hkl} = (\lambda \cdot K) / (\Delta \cdot \cos \theta)$  (Wellenlänge der Röntgenstrahlung  $\lambda=154\text{pm}$ , Formfaktor  $K=0.9$ , Halbwertbreite in Bogenmaß  $\Delta_{hkl}$ , Bragg-Winkel  $\theta$ ) [76] lassen sich aus den Diffraktogrammen folgende Kristallitgrößen berechnen:  $D_{\text{Au}(111)}= 23\text{nm}$ ,  $D_{\text{Au}(200)}= 9\text{nm}$ ,  $D_{\text{Pt}(111)}= 9\text{nm}$ ,  $D_{\text{Pt}(200)}= 8\text{nm}$ .

Bei Verwendung der hier berechneten Werte sollte jedoch beachtet werden, dass die Konzentration der Edelmetalle mit 1.0mol% sehr gering ist und damit in der Nähe (Pt, Au) oder sogar unterhalb (Pd, Ag) der Nachweisgrenze liegt. Demnach ist der Fehler bei der Bestimmung der Reflexlage und Halbwertsbreite nicht zu unterschätzen. Deshalb sollten die hier bestimmten Kristallitgrößen nur als sehr grobe Richtwerte angesehen werden.

### 3.3.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

#### Einführung in spezielle Messverfahren

##### *STEM (Rastertransmissionselektronenmikroskopie)*

Durch Verwendung eines *high-angle annular dark-field (HAADF)* Detektors erhält man Bilder ohne Beugungseffekte in denen der Beitrag der Rutherford-Streuung maximiert ist. Die Signalintensität ist sowohl von der Atommasse als auch von der Dicke des durchstrahlten Teilchens abhängig [77] . Damit ist diese Methode sehr gut geeignet, um die deutlich massereicheren Edelmetalle auf dem Aluminiumhydroxidfluorid zu detektieren. Der zu untersuchende Probenbereich darf jedoch nicht zu dick sein, da sich der Kontrast zwischen Support und Edelmetall ansonsten verringert.

##### *HRTEM (hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie)*

Mittels der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie lassen sich Details, die kleiner als 0.2nm sind auflösen [77] . Bei kristallinen Verbindungen ist damit die Auflösung der Netzebenen und Bestimmung der Gitterkonstanten möglich. Damit eignet sich diese Methode sehr gut, um die kristallinen Eigenschaften der geträgerten Edelmetalle zu bestimmen.

#### Palladium-AHF2.1

##### *STEM:*

Da die grundlegende Morphologie der mit Hydrazin und mit Wasserstoff reduzierten Pd-AHF2.1 gleich ist, wird diese für beide Palladiumserien gemeinsam erläutert. Die Übersichtsaufnahme bei 100.000facher Vergrößerung (Abb. 33) zeigt, dass die Palladiumpartikel statistisch auf dem Support verteilt sind. Bei höheren Vergrößerungen (Abb. 34, Tab. 13, Tab. 14) erkennt man Agglomerate (5-35nm) und Primärpartikel (<5nm), aus denen die Agglomerate bestehen. Die Agglomeratdichte steigt mit der Palladiumkonzentration. Im 0.1%Pd<sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>-AHF2.1 konnten keine, im 0.1%Pd<sub>H<sub>2</sub></sub>-

AHF2.1 einige kleine Agglomerate gefunden werden. In den 1.0%Pd-AHF2.1 sind hingegen nahezu kaum nicht agglomerierte Primärpartikel vorhanden (Tab. 13, Tab. 14).

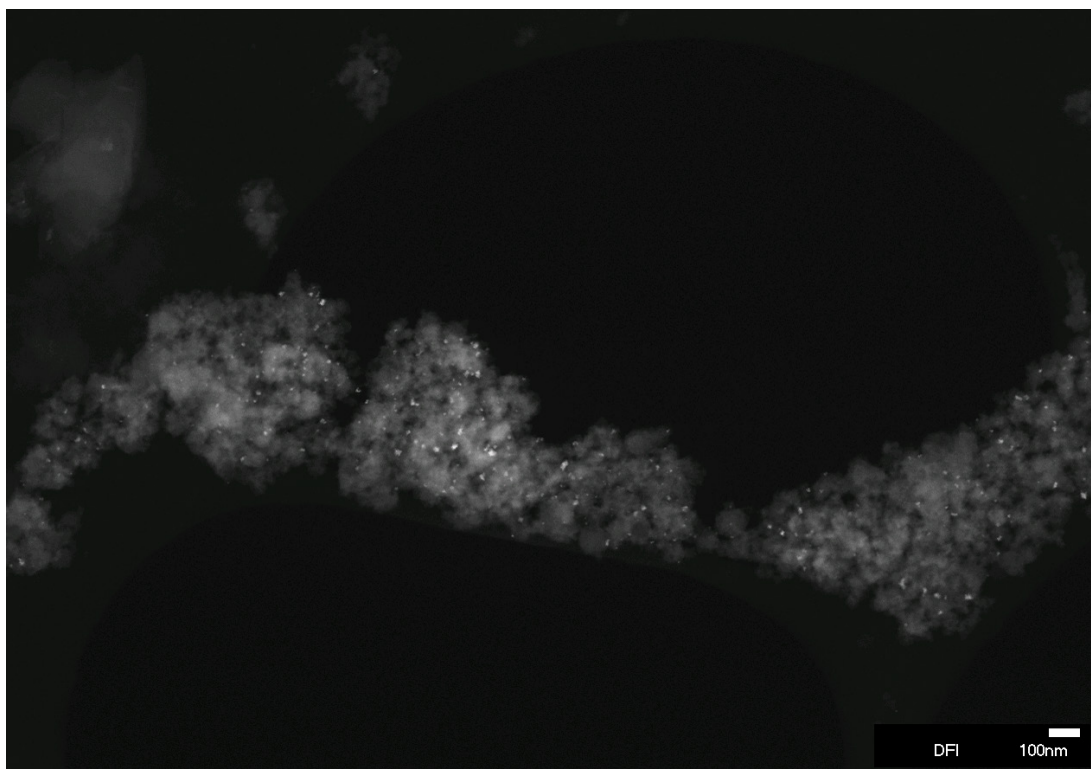


Abb. 33: STEM-Aufnahme von 1.0%Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1 (100.000x)

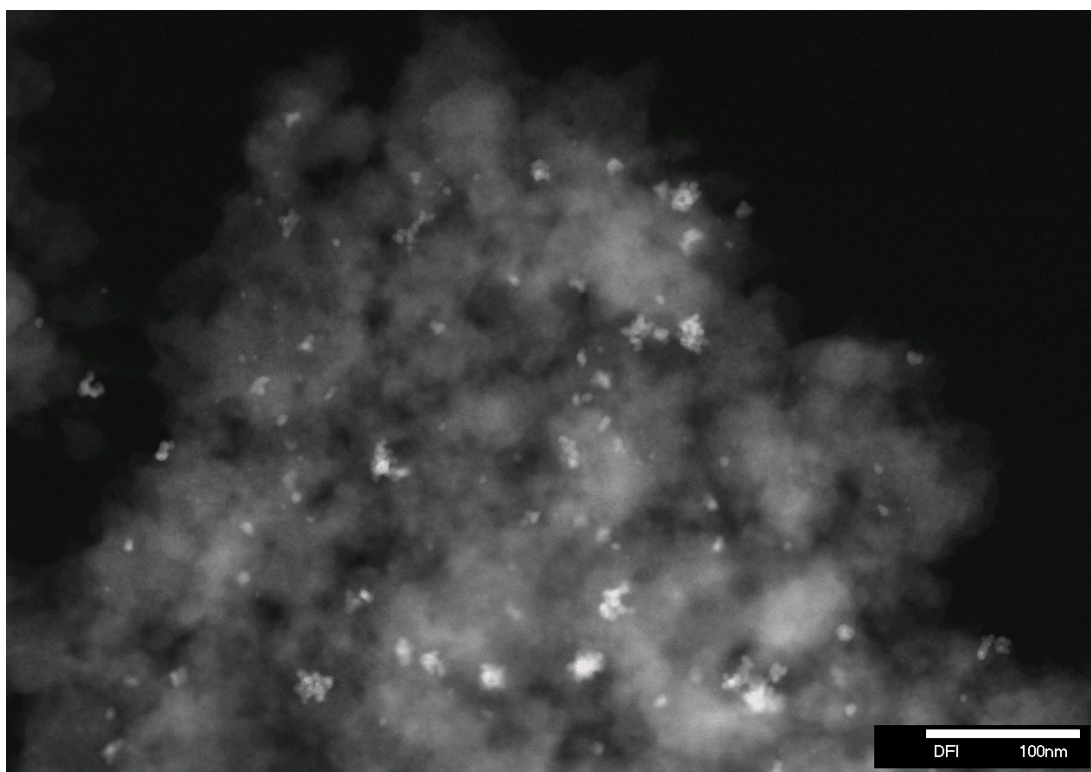
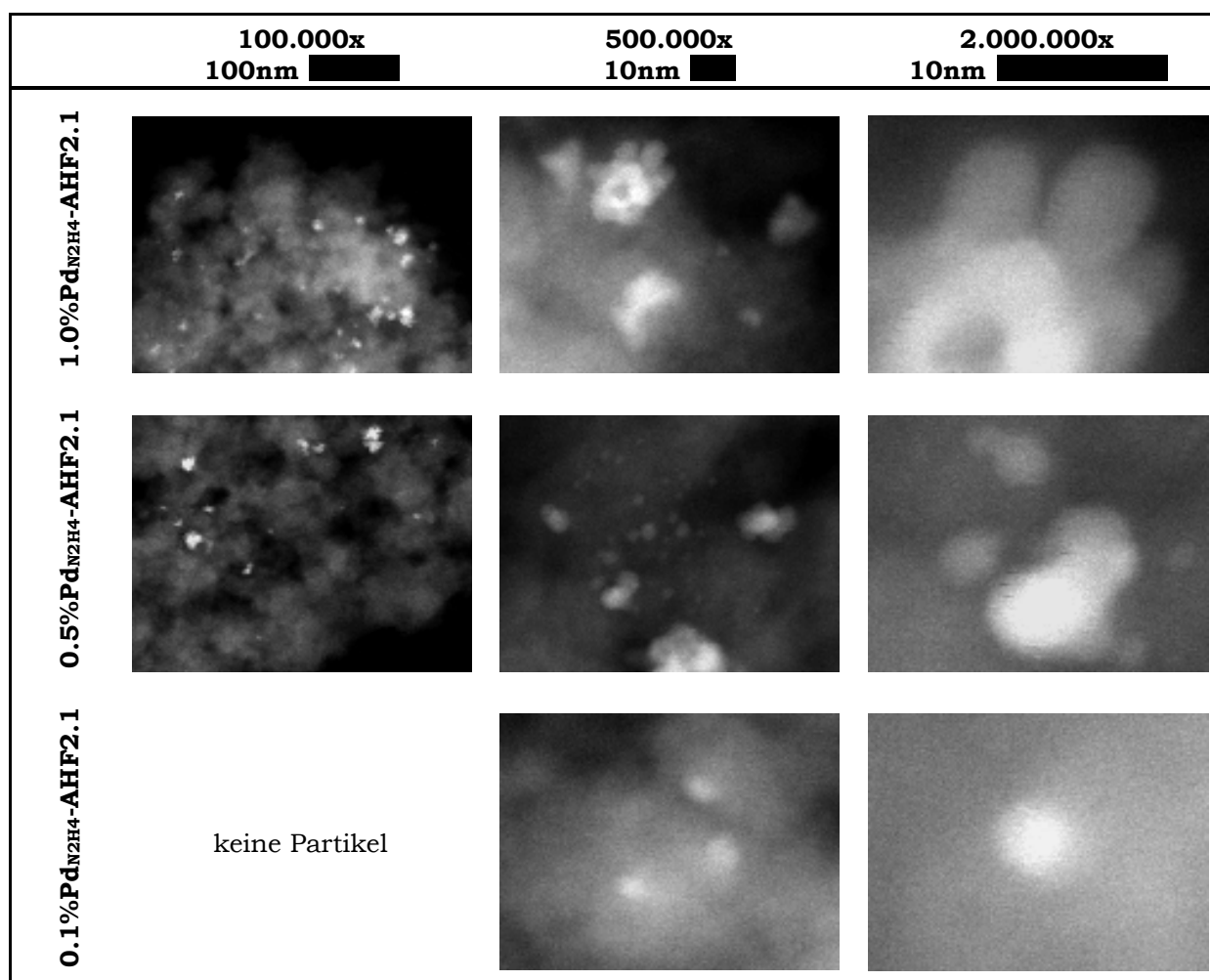


Abb. 34: STEM-Aufnahme von 1.0%Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1 (500.000x)



Tab. 13: STEM-Aufnahmen der Pd<sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>-AHF2.1



Offenbar sind die Primärpartikel bis zu einer kritischen Konzentration auf dem AHF2.1 stabilisiert, oberhalb dieser Partikelkonzentration erfolgt Agglomeration. Für die 1%Pd-AHF2.1 und 0.5%Pd-AHF2.1 konnte eine Agglomeratgrößenverteilung statistisch ermittelt werden (Abb. 35). Hierin unterscheiden sich die verschieden reduzierten Palladiumproben signifikant. Für die mit Hydrazin reduzierten Proben zeigt sich, dass die Häufigkeit mit der Agglomeratgröße sinkt und die Größenverteilung weitgehend unabhängig von der Palladiumkonzentration ist. Die Agglomerate der mit Wasserstoff reduzierten Palladiumproben sind insgesamt größer, und weisen ein konzentrationsabhängiges Häufigkeitsmaximum auf.

Tab. 14: STEM-Aufnahmen von der Pd<sub>H2</sub>-AHF2.1

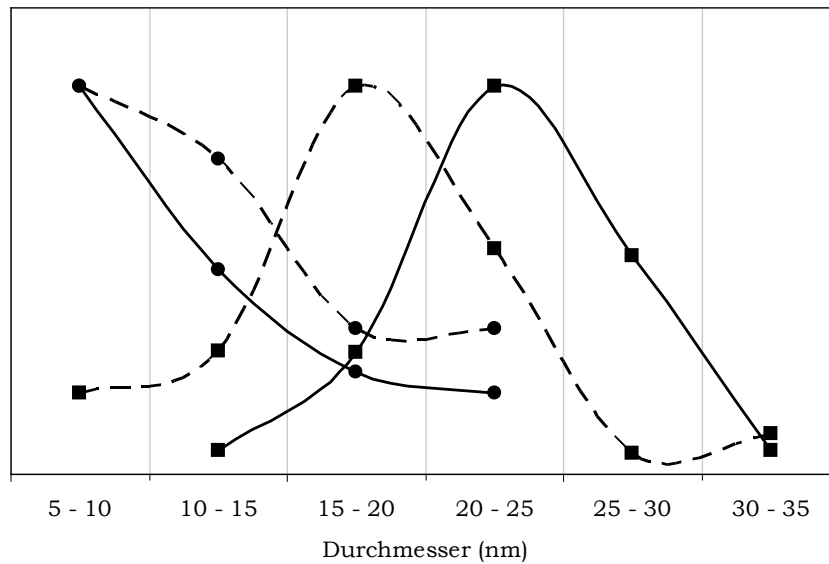
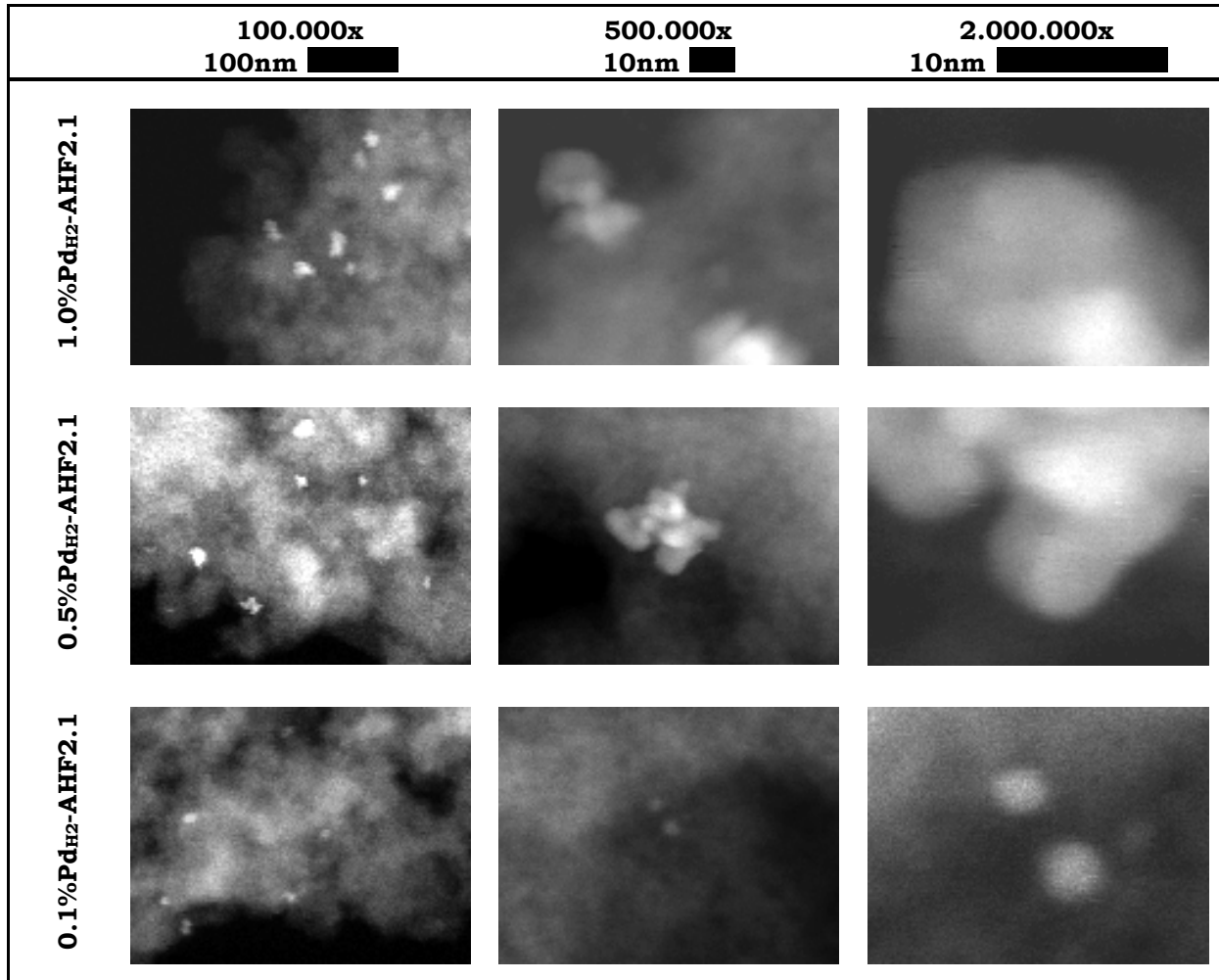


Abb. 35: Partikelgrößenverteilung für 1.0%Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1 (39 Partikel, durchgezogene Linie + runde Marker), 0.5%Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1 (41 Partikel, gestrichelte Linie + runde Marker), 1.0%Pd<sub>H2</sub>-AHF2.1 (32 Partikel, durchgezogene Linie + quadratische Marker) und 0.5%Pd<sub>H2</sub>-AHF2.1 (43 Partikel, gestrichelte Linie + quadratische Marker)

### *HRTEM:*

Die Palladiumpartikel ( $\text{Pd}_{\text{N}_2\text{H}_4}$  sowie  $\text{Pd}_{\text{H}_2}$ ) sind polykristallin, da verschiedene Netzebenenscharen erkennbar sind (Abb. 36). Im Agglomerat lassen sich die Korngrenzen auch anhand der Netzebenen lokalisieren, wobei keine Vorzugsorientierung zu beobachten ist.

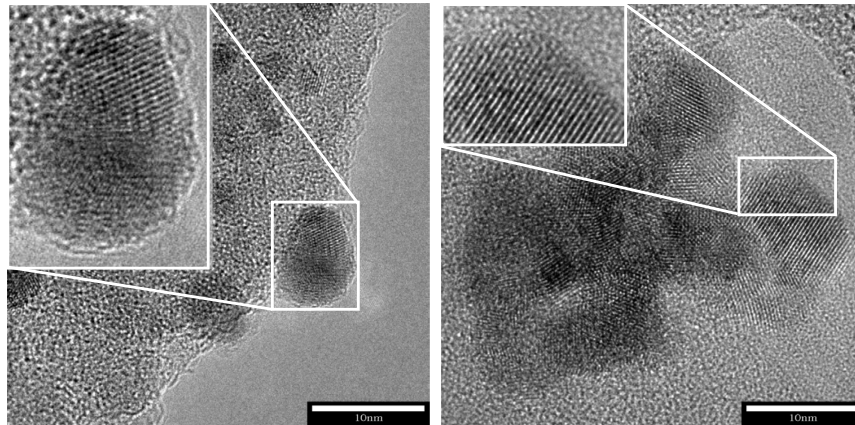


Abb. 36: HRTEM-Aufnahmen von 1% $\text{Pd}_{\text{N}_2\text{H}_4}$ -AHF2.1 (500.000x)

### *Platin-AHF2.1*

#### *STEM:*

Die statistische Verteilung der Platinpartikel kann anhand der Übersichtsaufnahme gezeigt werden (Abb. 37). Bei 500.000facher Vergrößerung (Abb. 38) erkennt man Agglomerate (15-50nm) die aus 5-15nm großen Primärpartikeln bestehen. Erst bei 2.000.000facher Vergrößerung sind noch kleinere Primärpartikel (<2nm) erkennbar (Abb. 39, um die Sichtbarkeit der kleinen Partikel zu erhöhen wurde die STEM-Aufnahme kontrastinvertiert). Die Partikel- bzw. Agglomeratgröße steigt mit der Platinkonzentration. Im 0.1%Pt-AHF2.1 wurden ausschließlich kleinste Primärpartikel gefunden, im 0.5%Pt-AHF2.1 1-15nm große Partikel und im 1.0%Pt-AHF2.1 hauptsächlich Agglomerate (Tab. 15).

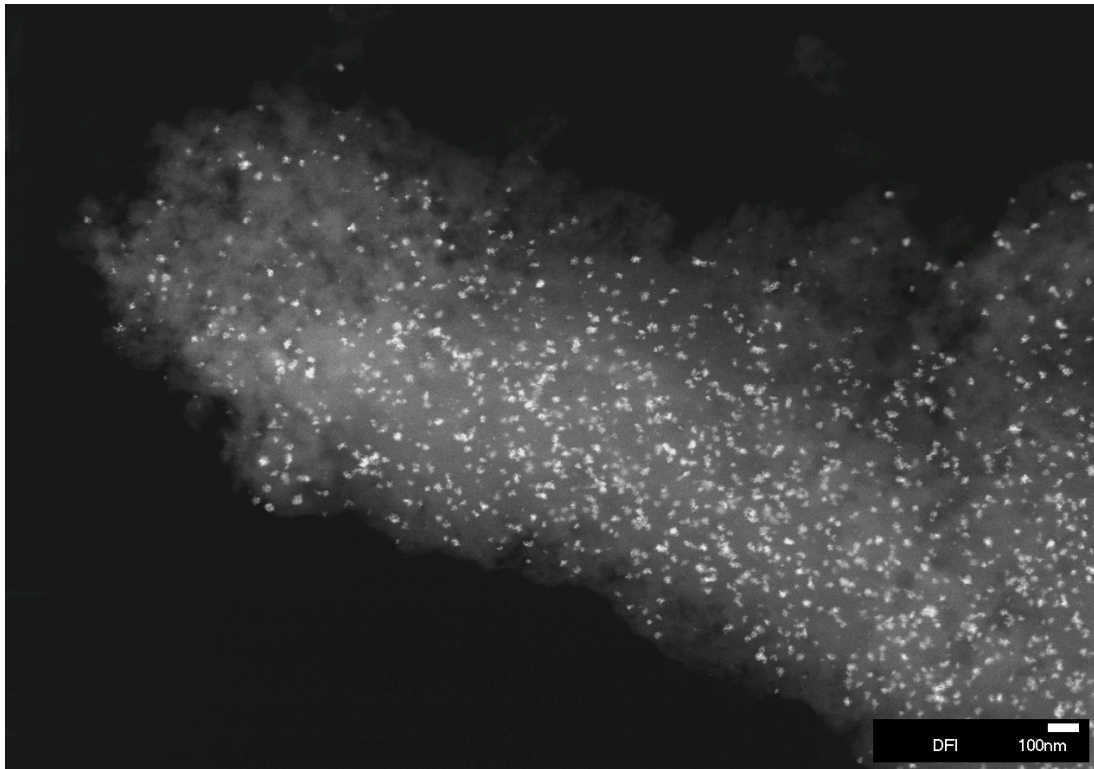


Abb. 37: STEM-Aufnahme von 1.0%Pt-AHF2.1 (100.000x)

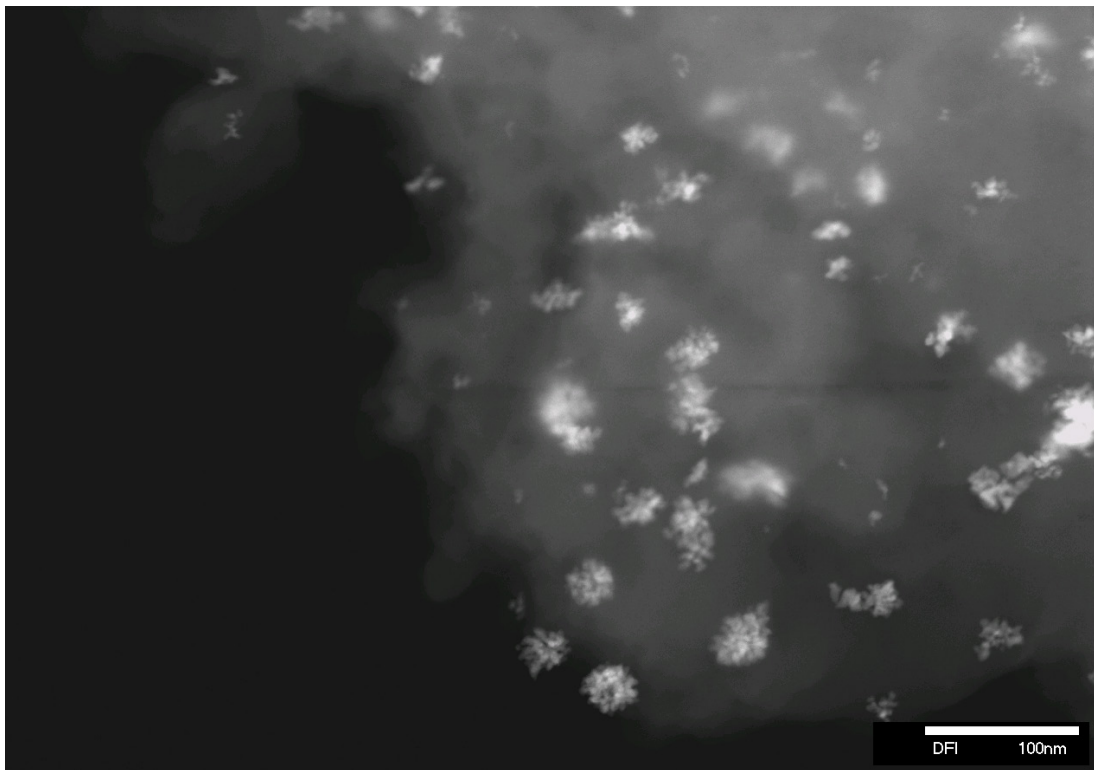


Abb. 38: STEM-Aufnahme von 1.0%Pt-AHF2.1 (500.000x)

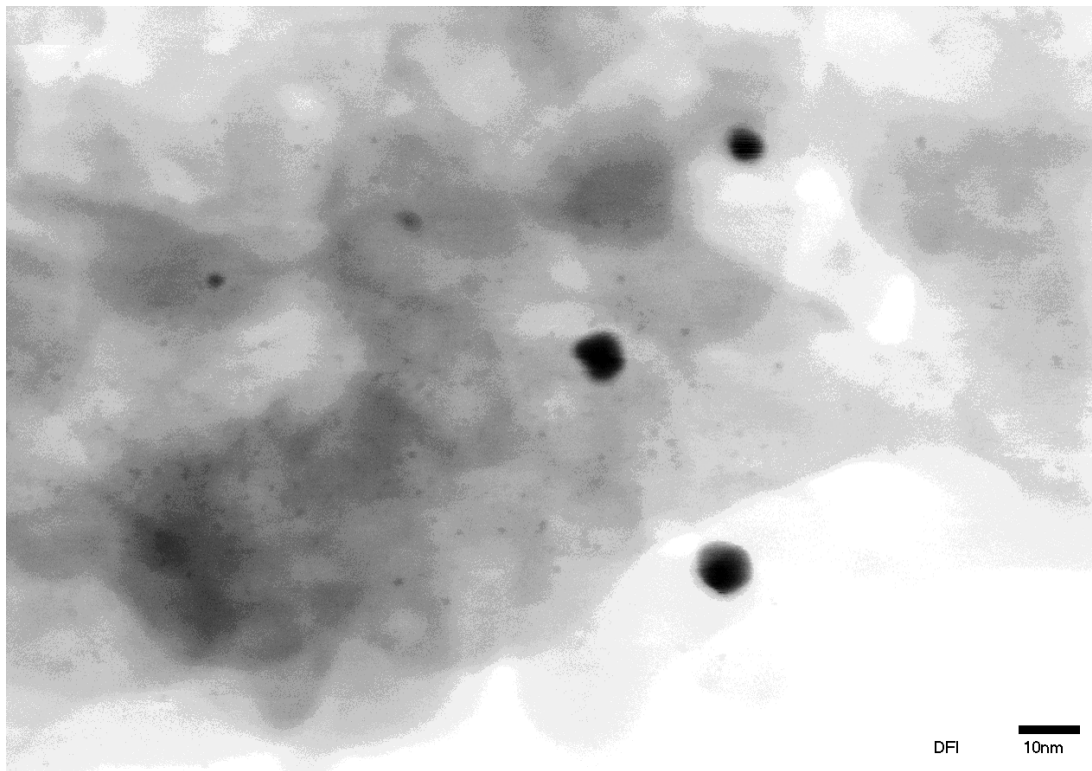



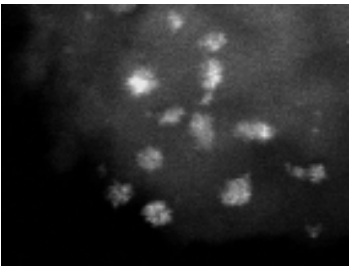
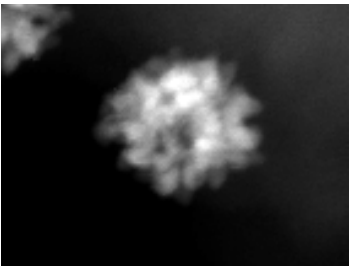
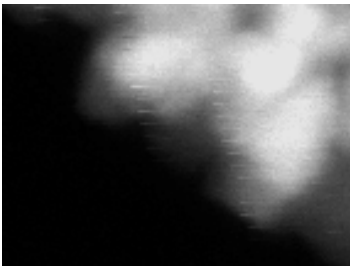
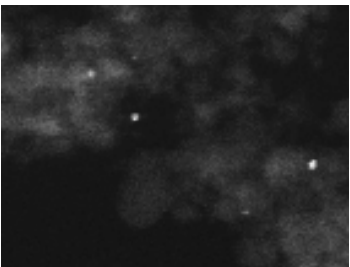
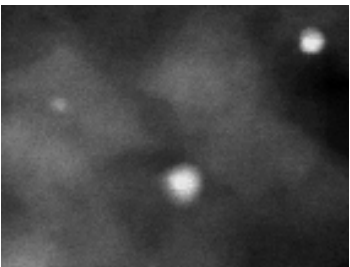
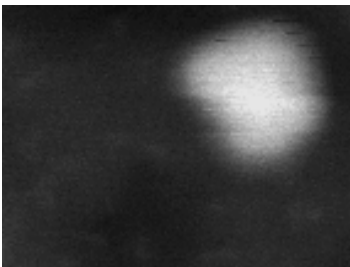
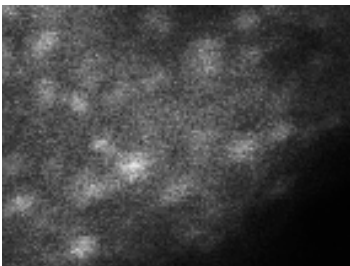


Abb. 39: STEM-Aufnahme 0.5%Pt-AHF2.1 kontrastinvertiert (2.000.000x)

Tab. 15: STEM-Aufnahmen der Pt-AHF2.1

	<b>100.000x</b> <b>100nm</b> 	<b>500.000x</b> <b>10nm</b> 	<b>2.000.000x</b> <b>10nm</b> 
<b>1.0%Pt-AHF2.1</b>			
<b>0.5%Pt-AHF2.1</b>			
<b>0.1%Pt-AHF2.1</b>	keine Partikel	keine Partikel	

Demnach bilden sich bei niedrigen Platinkonzentrationen zunächst sehr kleine Primärpartikel, die mit steigender Konzentration zu etwas größeren Partikeln heranwachsen. Steigt die Platinkonzentration weiter, agglomerieren letztlich auch die größeren Einzelpartikel. Für 1.0%Pt-AHF2.1 konnte die Partikelgrößenverteilung für die größeren Primärpartikel und Agglomerate statistisch ermittelt werden (Abb. 40). Die größeren Primärpartikel sind 5-15nm groß und die Agglomerate durchschnittlich 15-35nm.

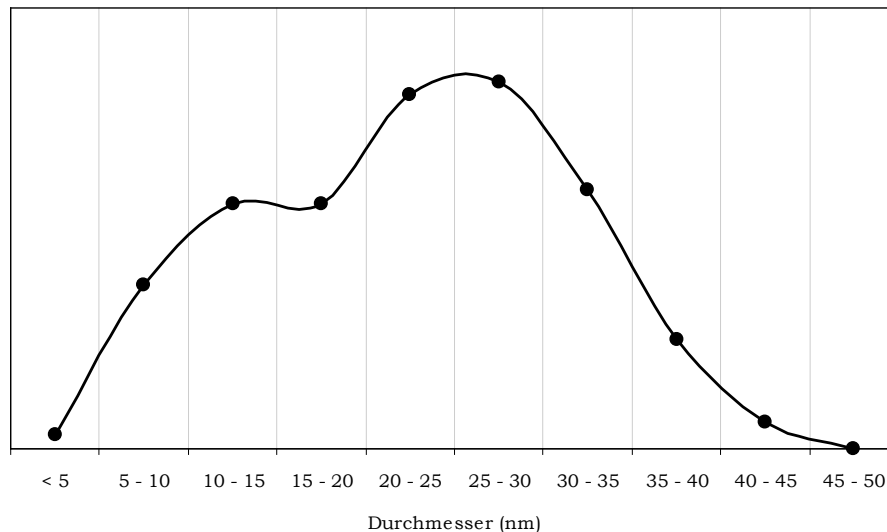


Abb. 40: Partikelgrößenverteilung der größeren Primärpartikel und Agglomerate von 1%Pt-AHF2.1(131 Partikel)

#### HRTEM:

In den HRTEM-Aufnahmen sind Netzebenen erkennbar, d.h. die Platinpartikel sind kristallin (Abb. 41). Im Agglomerat gibt es eine Vorzugsorientierung der Netzebenen, so dass anhand dieser keine Korngrenzen ausgemacht werden können.

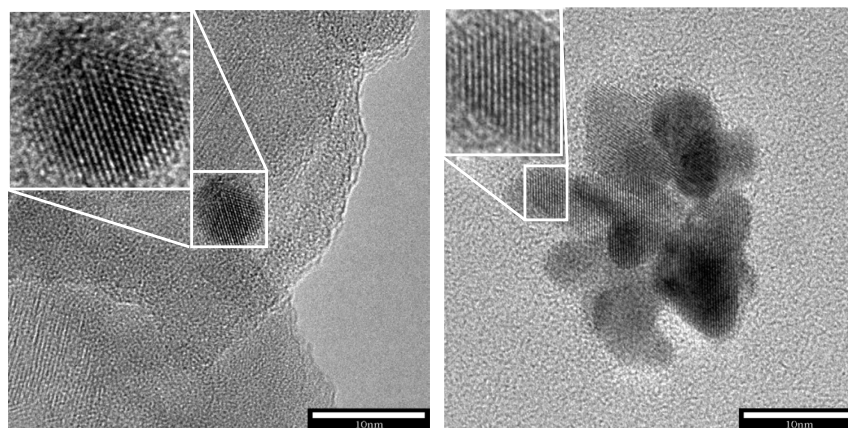


Abb. 41: HRTEM-Aufnahmen von 0.5%Pt-AHF2.1 (links) und 1.0%Pt-AHF2.1 (rechts) (500.000x)



Silber-AHF2.1

STEM:

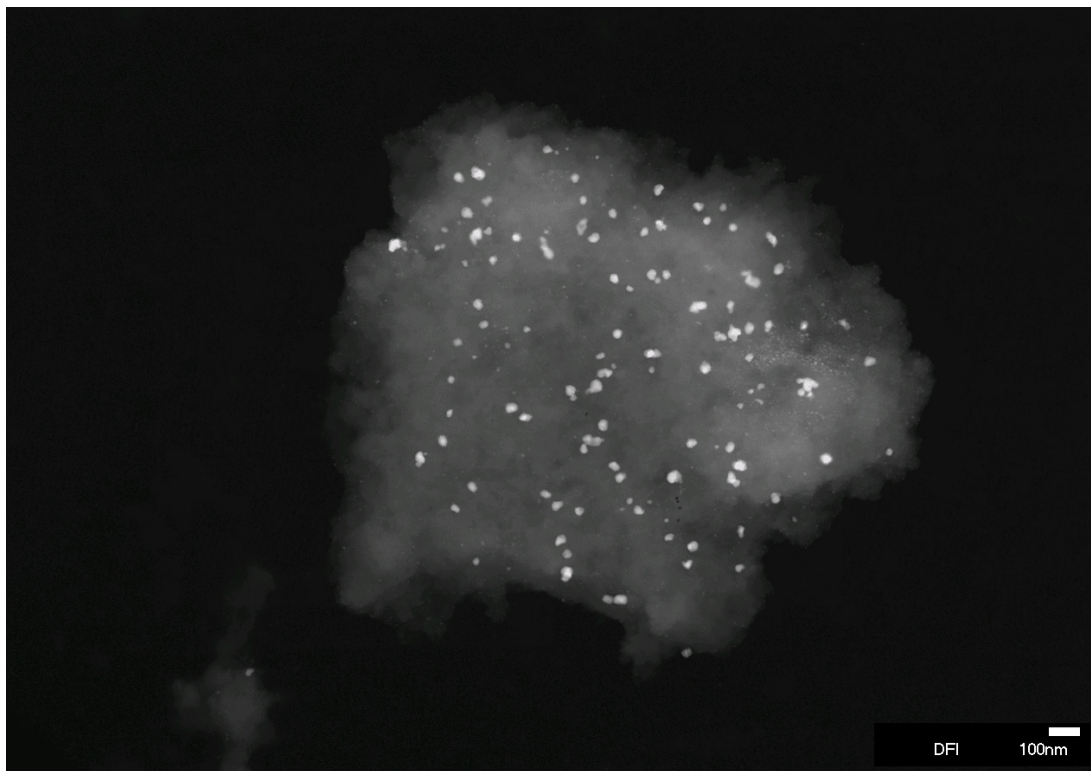


Abb. 42: STEM-Aufnahme von 1.0%Ag-AHF2.1 (100.000x)

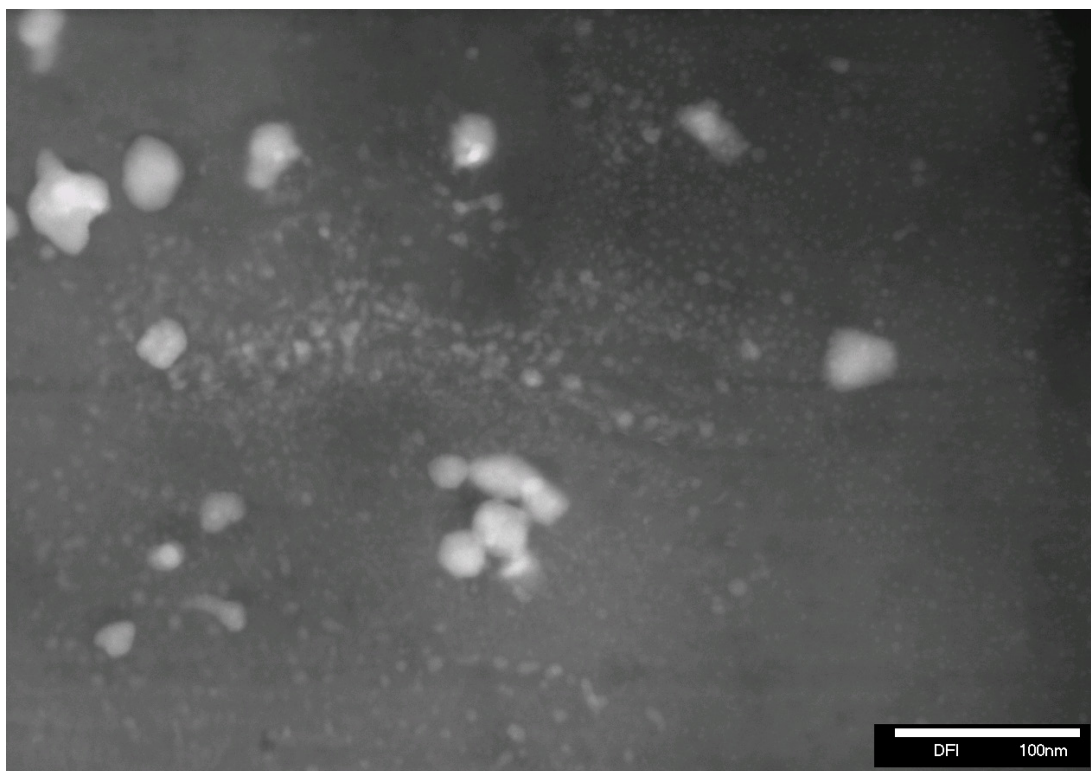



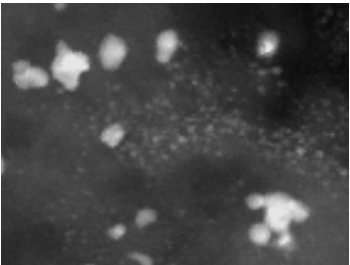
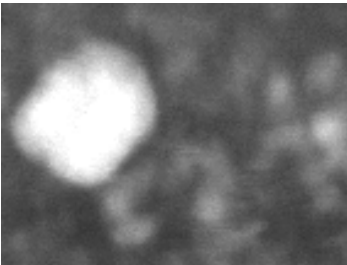
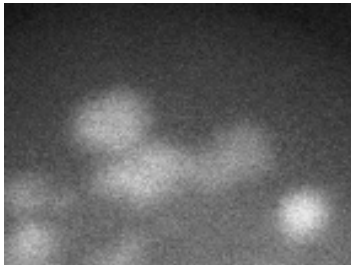
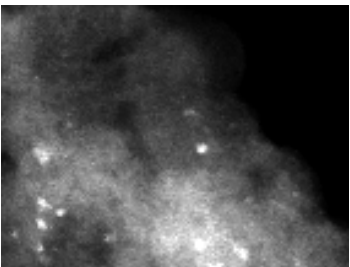
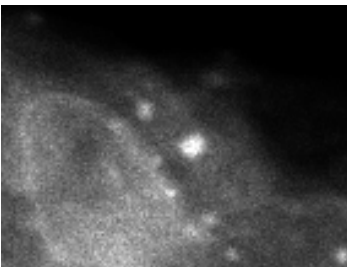
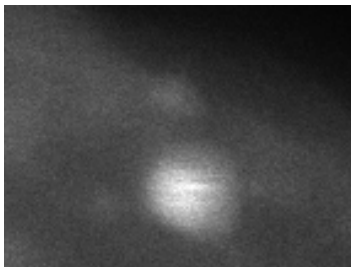
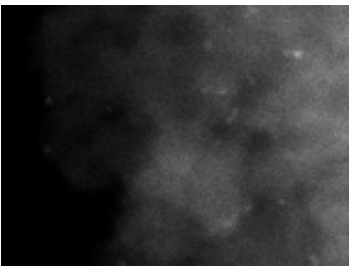
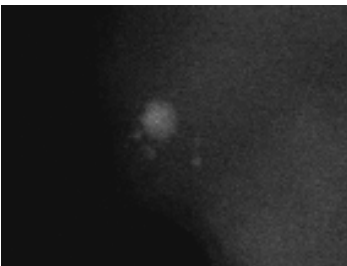
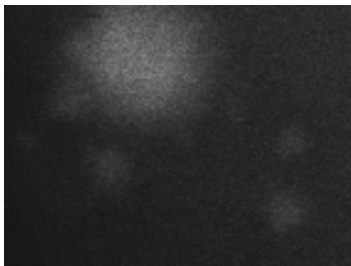


Abb. 43: STEM-Aufnahme von 1.0%Ag-AHF2.1 (500.000x)

Die Übersichtsaufnahme bei 100.000facher Vergrößerung (Abb. 42) zeigt, dass die Silberpartikel statistisch auf dem Support verteilt sind. Bei 500.000facher Vergrößerung (Abb. 43) fällt die Inhomogenität der Silberpartikel auf. Es gibt sehr viele kleine Primärpartikel (<10nm) und große Aggregate (10-40nm). Die Zahl der Aggregate ist stark konzentrationsabhängig. Während im 1%Ag-AHF2.1 zahlreiche Aggregate vorhanden sind, lassen sich im 0.1%Ag-AHF2.1 fast ausschließlich Primärpartikel finden (Tab. 16).

Tab. 16: STEM-Aufnahmen der Ag-AHF2.1

	100.000x 100nm 	500.000x 10nm 	2.000.000x 10nm 
<b>1.0%Ag-AHF2.1</b>			
<b>0.5%Ag-AHF2.1</b>			
<b>0.1%Ag-AHF2.1</b>			

Demnach sind die kleinen Primärpartikel bis zu einer kritischen Konzentration auf dem AHF2.1 stabilisiert. Oberhalb dieser Partikelkonzentration erfolgt Aggregation. Für 1%Ag-AHF2.1 konnte eine Partikelgrößenverteilung für die Aggregate statistisch ermittelt werden (Abb. 44). Die Hauptfraktion liegt zwischen 20 und 30nm, daneben gibt es noch eine Fraktion kleinerer, halb so großer Aggregate.



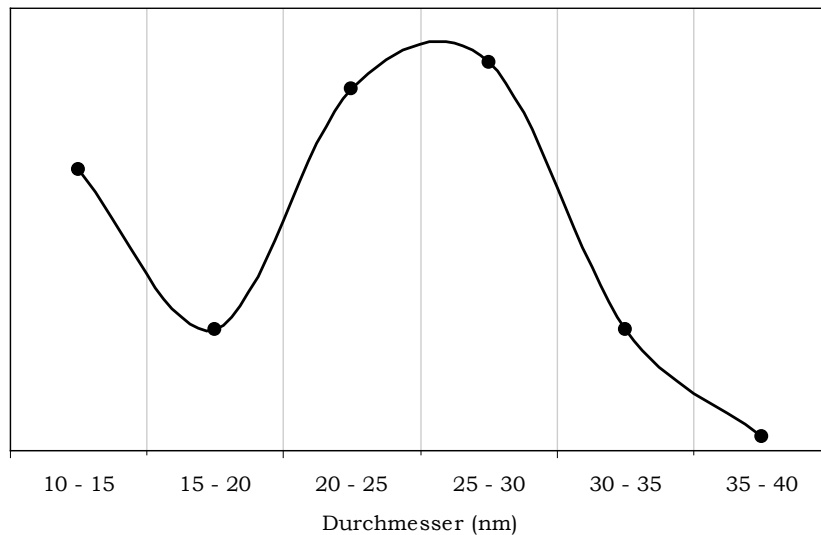


Abb. 44: Partikelgrößenverteilung der Aggregate von 1%Ag-AHF2.1 (63 Partikel)

#### *HRTEM:*

Auch die Silberpartikel sind kristallin, da Netzebenen erkennbar sind (Abb. 45). Im Aggregat sind verschiedene Korngrenzen erkennbar.

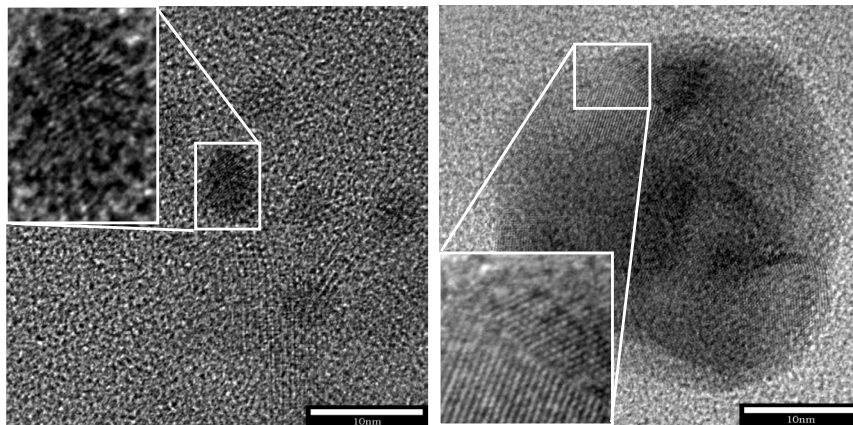


Abb. 45: HRTEM-Aufnahmen von 1%Ag-AHF2.1 (500.000x)

#### Gold-AHF2.1

##### *STEM:*

Die Übersichtsaufnahme (Abb. 46) zeigt, dass die Goldpartikel statistisch auf dem Support verteilt sind. Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Edelmetallen (Pd, Pt und Ag) gibt es keine Agglomerate oder Aggregate, sondern maximal Anhäufungen von Partikeln (Tab. 17).

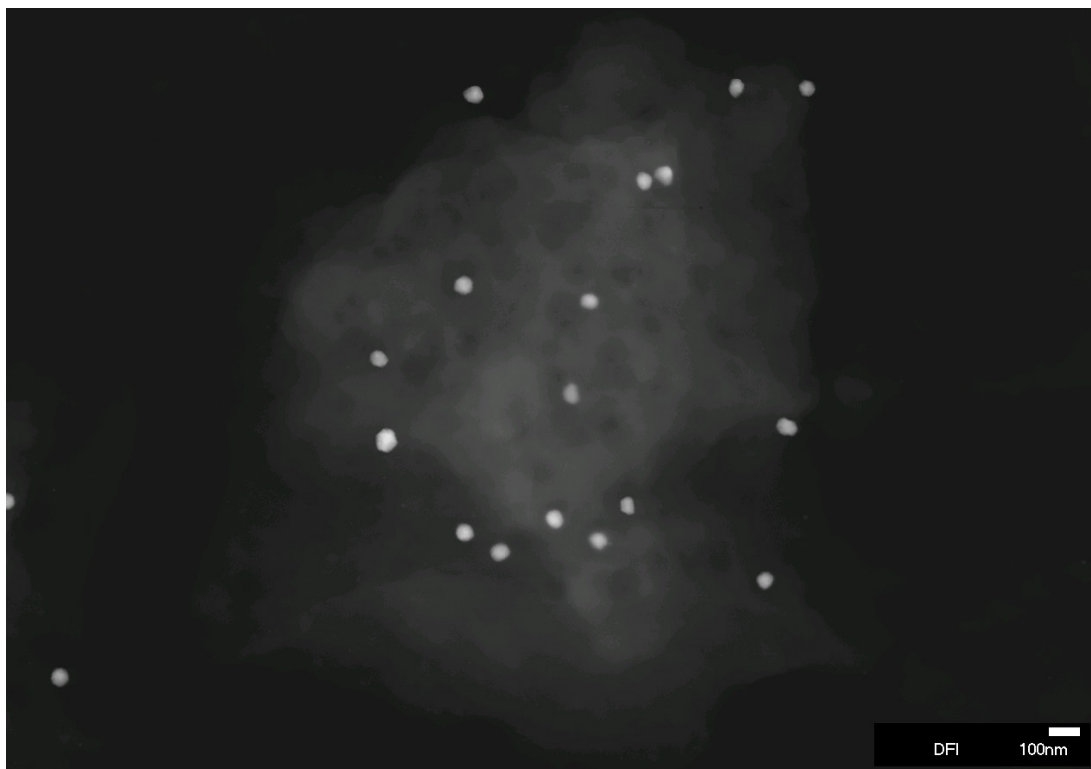


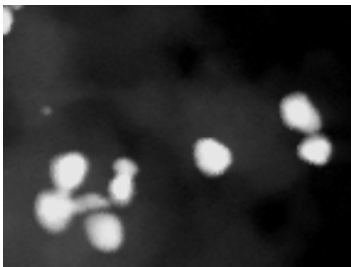
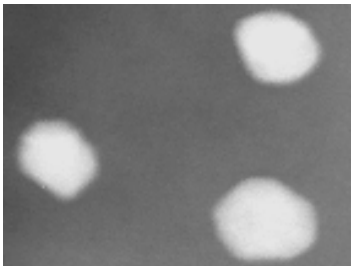


Abb. 46: STEM-Aufnahme von 1.0% Au-AHF2.1 (100.000x)

Tab. 17: STEM-Aufnahmen der Au-AHF2.1

<b>100.000x</b> <b>100nm</b> 	
<b>1.0% Au-AHF2.1</b>	
<b>0.5% Au-AHF2.1</b>	
<b>0.1% Au-AHF2.1</b>	

Partikel <10nm wurden nur vereinzelt gefunden. Für 1%Au-AHF2.1 und 0.5%Au-AHF2.1 konnte die Partikelgrößenverteilung statistisch ermittelt werden (Abb. 47). Die Hauptfraktion von 1%Au-AHF2.1 liegt bei 50-70nm, die Nebenfraktion bei 30-50nm. Bei 0.5%Au-AHF2.1 gibt es eine Fraktion bei 30-50nm. Offenbar erhöht sich die durchschnittliche Partikelgröße mit steigender Goldkonzentration. Im 0.1%Au-AHF2.1 wurden nur sehr vereinzelt Au-Partikel gefunden.

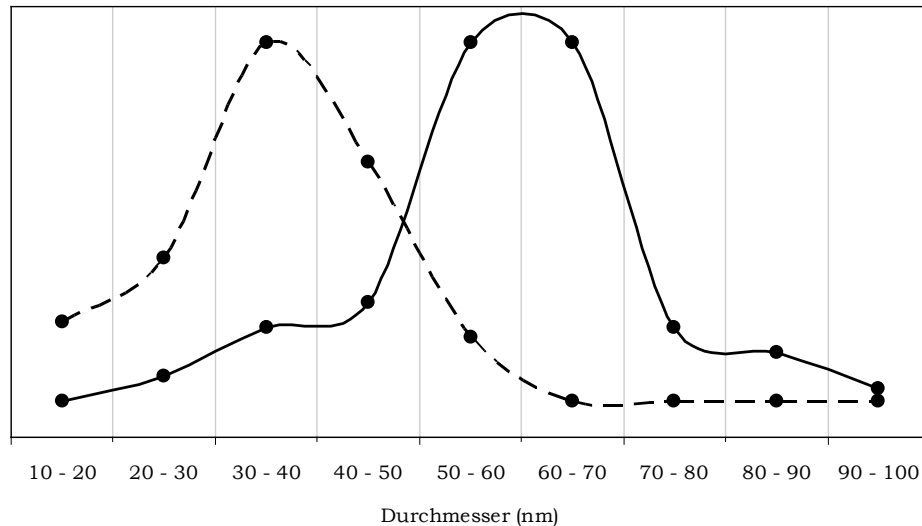


Abb. 47: Partikelgrößenverteilung für 1%Au-AHF2.1 (85 Partikel, durchgezogene Linie) und 0.5%Au-AHF2.1 (222 Partikel, gestrichelte Linie)

#### HRTEM:

Die Goldpartikel zeigen Netzebenen, d.h. sie sind kristallin (Abb. 48). Es treten Zwillings Ebenen auf, jedoch keine Korngrenzen.

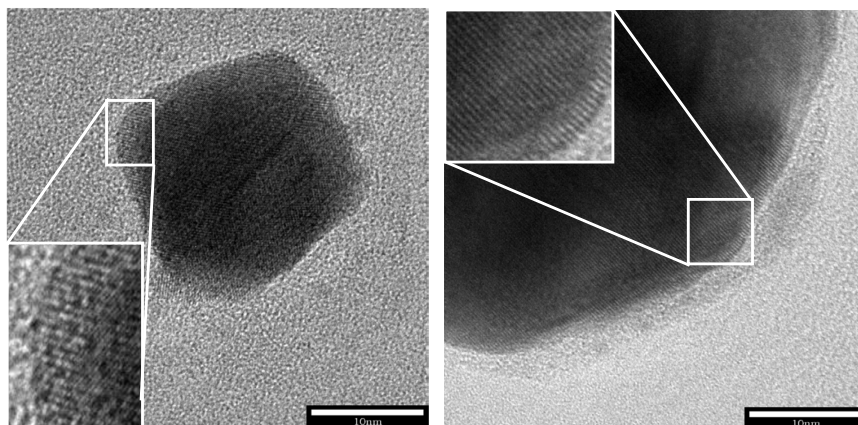


Abb. 48: HRTEM-Aufnahmen von 1%Au-AHF2.1 (500.000x)

## Zusammenfassung

Bei allen Katalysatoren wurden anhand der STEM- und HRTEM-Aufnahmen gut dispergierte kristalline Edelmetallpartikel nachgewiesen. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl die Konzentration der Edelmetalle als auch deren Natur einen großen Einfluss auf die Partikelanzahl und deren Morphologie hat. Bei Palladium und Platin erfolgt zunächst die Bildung kleiner Primärpartikel (<5nm), die bei zunehmender Edelmetallkonzentration ggf. anwachsen und letztlich agglomerieren (15-35nm). Ähnlich verhält sich Silber, jedoch entstehen keine Agglomerate sondern sehr dichte Aggregate, was auch gut anhand der Korngrenzen in der HRTEM-Aufnahme sichtbar wird. Allein beim Gold wurden fast keine kleinen Primärpartikel (<10nm) gefunden, die agglomerieren oder aggregieren könnten. Zudem zeigen die großen Goldpartikel keine Korngrenzen, weshalb diese wahrscheinlich nicht durch Aggregation sondern vielmehr durch Partikelwachstum entstehen. Dafür spricht auch, dass die Partikelgröße mit zunehmender Goldkonzentration anwächst. Für einen schnellen Überblick und um die hier erhaltenen Ergebnisse mit den Ergebnissen der H<sub>2</sub>-Chemisorption vergleichen zu können, wurden aus den gezeigten Partikelgrößenverteilungen die mittleren Partikelgrößen berechnet (gewichtetes Mittel) und in Tab. 18 zusammengefasst.

Tab. 18: Aus den Partikelverteilungen berechnete mittlere Partikelgröße.

<b>1.0%Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1</b>	<b>0.5%Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1</b>	<b>1.0%Pd<sub>H2</sub>-AHF2.1</b>	<b>0.5%Pd<sub>H2</sub>-AHF2.1</b>
<b>12nm</b>	13nm	23nm	18nm
<b>1.0%Pt-AHF2.1</b>	<b>1.0%-Ag-AHF2.1</b>	<b>1.0%Au-AHF2.1</b>	<b>0.5%Au-AHF2.1</b>
<b>23nm</b>	23nm	59nm	36nm

### 3.3.6 H<sub>2</sub>-Chemisorption

Die H<sub>2</sub>-Chemisorption ist eine Methode zur Bestimmung der Partikelgröße von Edelmetallen (v.a Pd und Pt). Dabei wird angenommen, dass der Wasserstoff and die Metalloberfläche dissoziativ in einem bestimmten metallabhängigen stöchiometrischen Verhältnis chemisorbiert wird. Anhand des Wasserstoffverbrauchs können so Rückschlüsse auf das Verhältnis von an der Oberfläche befindlichem Edelmetall zum Gesamtedelmetallgehalt gezogen und der Dispersionsgrad D berechnet werden (Gleichung 1). [78]

$$D = \frac{H_{\text{ads}}}{M_{\text{Gesamt}}} = f \cdot \frac{M_{\text{Oberfläche}}}{M_{\text{Gesamt}}} \quad (1)$$

(D-Dispersionsgrad,  $H_{\text{ads}}$ -Anzahl adsorbierter Wasserstoffatome, f-metallabhängiger Stöchiometriefaktor  $f=1$  für Pd und Pt,  $M_{\text{Oberfläche}}$ -Anzahl der Metallatome an der Oberfläche,  $M_{\text{Gesamt}}$ -Gesamtanzahl der Metallatome)

Über die in Gleichung 2 dargestellte Beziehung lässt sich nun aus dem Dispersionsgrad der mittlere Partikeldurchmesser  $d$  berechnen. [79]

$$d = \frac{6 \cdot V}{A \cdot D} = \frac{F}{D} \quad (2)$$

( $d$ -Partikeldurchmesser,  $V$ -Atomvolumen,  $A$ -Platzbedarf pro Atom,  $F$ -Faktor  $F_{\text{Pd}}=1.12\text{nm}$  [79] und  $F_{\text{Pt}}=1.13\text{nm}$  [80] )

Die Ergebnisse der  $\text{H}_2$ -Chemisorptionsmessungen sind in Tab. 19 zusammengefasst. Für die platinhaltigen Proben konnte nur bei der höchsten Platinkonzentration (1.0mol%) ein Messwert erhalten werden. Beim Vergleich der mittleren Partikeldurchmesser aus der  $\text{H}_2$ -Chemisorption mit denjenigen aus den TEM-Messungen sind sehr deutliche Unterschiede erkennbar. Die mittels  $\text{H}_2$ -Chemisorption bestimmten Partikeldurchmesser liegen fast immer deutlich über denjenigen, die mittels TEM bestimmt wurden. Dieses Resultat ist jedoch nicht verwunderlich wenn man die Messprozedur der  $\text{H}_2$ -Chemisorption genauer analysiert: Die Proben sollten während der Prozedur nicht durch Temperatureinflüsse verändert werden, weil andernfalls nicht die verwendeten Katalysatoren sondern etwas Undefiniertes charakterisiert worden wäre. Deshalb wurden die Proben nur bei  $80^\circ\text{C}$  ausgeheizt, anstatt der für diese Messungen üblichen  $200\text{-}600^\circ\text{C}$  [79,80] . Bei dieser Temperatur liegt jedoch ein signifikanter Anteil der Edelmetalle noch in oxidiert Form vor. Die oxidierten Spezies können dann während der Messung reduziert werden und erhöhen damit den Wasserstoffverbrauch. Da ausschließlich der Gesamtverbrauch an Wasserstoff bestimmt wird, kann nicht zwischen Verbrauch durch Chemisorption oder Reduktionsprozesse unterschieden werden. Bei Palladium kommt noch die Möglichkeit der  $\beta\text{-PdH}_x$ -Bildung hinzu, welche ebenfalls den Wasserstoffverbrauch erhöht [11] . Diese wird zwar weitgehend unterdrückt, da die Messung bei  $70^\circ\text{C}$  durchgeführt wurde, ist jedoch trotzdem nicht auszuschließen. Durch diese Analyse wird deutlich, dass die Aussagekraft der  $\text{H}_2$ -Chemisorption in diesem Falle zweifelhaft ist. Die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen (siehe 3.3.5) sind wohl deutlich aussagekräftiger.

Tab. 19: Ergebnisse der H<sub>2</sub>-Chemisorption

	<b>H<sub>2</sub>-Chemisorption</b> <b>d in nm</b>	<b>TEM</b> <b>d<sub>mittel</sub> in nm</b>
<b>1.0%Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1</b>	22	12
<b>0.5% Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1</b>	33	13
<b>0.1% Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1</b>	12	<5
<b>1.0%Pd<sub>H2</sub>-AHF2.1</b>	151	23
<b>0.5%Pd<sub>H2</sub>-AHF2.1</b>	42	18
<b>0.1%Pd<sub>H2</sub>-AHF2.1</b>	4	<5
<b>1.0%Pt-AHF2.1</b>	28	23

### 3.3.7 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die 1.0mol% Edelmetall enthaltenden Katalysatoren wurden mittels XPS untersucht. Allerdings liegt der Edelmetallgehalt in der Nähe der Nachweisgrenze für XPS, weshalb die entsprechenden Edelmetalle zwar nachgewiesen werden konnten, jedoch keine Aussage über deren Oxidationszustände möglich waren.

### 3.3.8 Zusammenfassung der wichtigsten Eigenschaften

Die wichtigsten Eigenschaften der EM-AHF2.1 sind in Tab. 20 zusammengefasst. Der stöchiometrische Fluoridanteil der EM-AHF2.1 liegt zwischen 1.6 und 2.1 und damit im Schnitt etwas höher als beim reinen AHF2.1 (1.7). Alle EM-AHF2.1 besitzen hohe Oberflächen, die oftmals sogar diejenige des reinen AHF2.1 (550m<sup>2</sup>/g) übersteigen. Die Edelmetalle selbst liegen entweder als Primärpartikel, Agglomerate oder Aggregate vor. Die genaue morphologische Zusammensetzung und die mittlere EM-Partikelgröße sind dabei edelmetall- und konzentrationsabhängig. Hinsichtlich der katalytischen Hydrogenierungsaktivität im Citronellal- und Citral-System dürfte, neben der Natur des Edelmetalls, vor allem die Partikelmorphologie in Kombination mit der Edelmetallkonzentration signifikante Unterschiede zwischen den Katalysatoren verursachen.

Tab. 20: Zusammenfassung der Eigenschaften der EM-AHF2.1

	Summenformel	Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	EM-Morphologie	mittlere EM-Partikelgröße
<b>1.0%Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1</b>	Pd <sub>0.01</sub> AlF <sub>2.1</sub> (OH) <sub>0.6</sub> (O <sup>i</sup> Pr) <sub>0.3</sub>	530	Agglomerate (5-35nm)	12nm
<b>0.5% Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1</b>	Pd <sub>0.005</sub> AlF <sub>2.1</sub> (OH) <sub>0.6</sub> (O <sup>i</sup> Pr) <sub>0.3</sub>	530	Primärpartikel (<5nm) Agglomerate (5-35nm)	13nm
<b>0.1% Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1</b>	Pd <sub>0.001</sub> AlF <sub>1.9</sub> (OH) <sub>0.8</sub> (O <sup>i</sup> Pr) <sub>0.3</sub>	730	Primärpartikel (<5nm)	---
<b>1.0%Pd<sub>H2</sub>-AHF2.1</b>	Pd <sub>0.01</sub> AlF <sub>1.9</sub> (OH) <sub>0.8</sub> (O <sup>i</sup> Pr) <sub>0.3</sub>	720	Agglomerate (5-35nm)	23nm
<b>0.5%Pd<sub>H2</sub>-AHF2.1</b>	Pd <sub>0.005</sub> AlF <sub>2.0</sub> (OH) <sub>0.7</sub> (O <sup>i</sup> Pr) <sub>0.3</sub>	700	Primärpartikel (<5nm) Agglomerate (5-35nm)	18nm
<b>0.1%Pd<sub>H2</sub>-AHF2.1</b>	Pd <sub>0.001</sub> AlF <sub>1.6</sub> (OH) <sub>1.1</sub> (O <sup>i</sup> Pr) <sub>0.3</sub>	750	Primärpartikel (<5nm)	---
<b>1.0%Pt-AHF2.1</b>	Pt <sub>0.01</sub> AlF <sub>2.0</sub> (OH) <sub>0.7</sub> (O <sup>i</sup> Pr) <sub>0.3</sub>	660	Agglomerate (15-50nm)	23nm
<b>0.5%Pt-AHF2.1</b>	Pt <sub>0.005</sub> AlF <sub>2.0</sub> (OH) <sub>0.7</sub> (O <sup>i</sup> Pr) <sub>0.3</sub>	600	Primärpartikel (<2nm und 5-15nm)	---
<b>0.1%Pt-AHF2.1</b>	Pt <sub>0.001</sub> AlF <sub>2.1</sub> (OH) <sub>0.6</sub> (O <sup>i</sup> Pr) <sub>0.3</sub>	600	Primärpartikel (<2nm)	---
<b>1.0%Ag-AHF2.1</b>	Ag <sub>0.01</sub> AlF <sub>1.8</sub> (OH) <sub>0.9</sub> (O <sup>i</sup> Pr) <sub>0.3</sub>	780	Aggregate (10-40nm)	23nm
<b>0.5%Ag-AHF2.1</b>	Ag <sub>0.005</sub> AlF <sub>1.6</sub> (OH) <sub>1.1</sub> (O <sup>i</sup> Pr) <sub>0.3</sub>	790	Primärpartikel (<10nm) Aggregate (10-40nm)	---
<b>0.1%Ag-AHF2.1</b>	Ag <sub>0.001</sub> AlF <sub>1.7</sub> (OH) <sub>1.0</sub> (O <sup>i</sup> Pr) <sub>0.3</sub>	740	Primärpartikel (<10nm)	---
<b>1.0%Au-AHF2.1</b>	Au <sub>0.01</sub> AlF <sub>2.1</sub> (OH) <sub>0.6</sub> (O <sup>i</sup> Pr) <sub>0.3</sub>	690	Primärpartikel (10-100nm)	59nm
<b>0.5%Au-AHF2.1</b>	Au <sub>0.005</sub> AlF <sub>2.1</sub> (OH) <sub>0.6</sub> (O <sup>i</sup> Pr) <sub>0.3</sub>	640	Primärpartikel (10-100nm)	36nm
<b>0.1%Au-AHF2.1</b>	Au <sub>0.001</sub> AlF <sub>2.1</sub> (OH) <sub>0.6</sub> (O <sup>i</sup> Pr) <sub>0.3</sub>	490	Primärpartikel (10-100nm)	---

## 4 Katalyse

### 4.1 Aluminiumhydroxidfluoride: Citronellal → Isopulegole

#### 4.1.1 Flüssigphasenkatalyse

Die Ergebnisse der katalytischen Reaktion von Citronellal mit den Aluminiumhydroxidfluoriden sind in Tab. 21 zusammengefasst. Der Blindtest ergab, dass bereits die thermische Behandlung bei 80°C zu einem Citronallalumsatz von 35% führt. Die so entstandenen Produkte sind gaschromatographisch nicht detektierbar. Dünnschichtchromatographisch konnten jedoch drei unbekannte Fraktionen isoliert werden. Die ESI-MS-Analyse dieser Fraktionen liefert aufgrund der schlechten Ionisierbarkeit der Substanzen keine zuverlässigen Aussagen. Die Bildung von hochsiedenden, nicht weiter charakterisierten, Nebenprodukten aus Citronellal ist unter ähnlichen Bedingungen auch in der Literatur beschrieben [30]. Diese unbekannten hochsiedenden Produkte sind auch die einzigen Nebenprodukte bei der katalytischen Reaktion von Citronellal mit den AHF. Bei AHF3.0 liegt der Umsatz des Citronellals bei 17%, Isopulegole werden jedoch nicht gebildet. AHF2.1 setzt Citronellal zu 90% mit einer sehr guten Selektivität von 93% zu Isopulegolen um. Auch AHF1.1 ist katalytisch aktiv, der Umsatz liegt jedoch nur bei 13% und die Selektivität bei 79%. Die Diastereoselektivität zum (±)-Isopulegol liegt bei beiden knapp über 70% und die zum (±)-Neoisopulegol bei knapp über 20%. Da dieses Verhältnis der Isopulegoldiastereomere dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht (siehe 2.3.3), haben die AHF keinen Einfluss auf die Diastereoselektivität. Damit ist AHF2.1 der beste der drei untersuchten Katalysatoren um die Isomerisierung von Citronellal zu Isopulegolen zu katalysieren. Deshalb wird AHF2.1 im Folgenden als Trägermaterial für die Edelmetalle verwendet.

Tab. 21: Katalytische Reaktion von Citronellal mit den AHF: Umsatz (C) von Citronellal, Selektivität (S) zu Isopulegolen und Diastereoselektivität (DS) zu (±)-Isopulegol

AHF	C <sub>Citronellal</sub>	S <sub>Isopulegole</sub>	DS <sub>(±)-Isopulegol</sub>
<b>Blindtest</b>	35%	---	---
<b>AHF3.0</b>	17%	---	---
<b>AHF2.1</b>	90%	93%	72%
<b>AHF1.1</b>	13%	79%	73%

Um einen möglichen Einfluss der durch die Edelmetallbeladung zwangsweise variierten Syntheseparameter auf das katalytische Verhalten zu untersuchen, wurden



auch die modifizierten AHF2.1 als Katalysatoren für die Isomerisierung von Citronellal zu Isopulegolen eingesetzt und mit dem ursprünglichen AHF2.1 verglichen. Die Ergebnisse sind in Abb. 49 graphisch dargestellt. AHF2.1 reflux erreicht einen ähnlichen Citronellalumsatz (86%) und eine etwas geringere Selektivität zu Isopulegolen (84%). Da die weiteren modifizierten AHF2.1 ebenso wie die EM-AHF2.1 ebenfalls refluxiert wurden, werden die weiteren Syntheseparameter bzgl. AHF2.1 reflux diskutiert. Einen signifikanten Einfluss auf den Citronellalumsatz hat nur der Zusatz von Essigsäure und Methanol: Hier sinkt der Umsatz auf knapp unterhalb 80%. Demnach könnten die Citronellalumsätze der Pd-AHF2.1 und Ag-AHF2.1 etwas unterhalb des Durchschnitts liegen. Auf die Selektivität zu Isopulegolen scheinen die Zusätze keinen signifikanten Einfluss zu haben, da sämtliche Werte innerhalb eines 5%-Fensters liegen (82-87%). Auch auf die Diastereoselektivität zu ( $\pm$ )-Isopulegol haben die Zusätze keinen Einfluss, da sämtliche Werte bei 71-72% liegen.

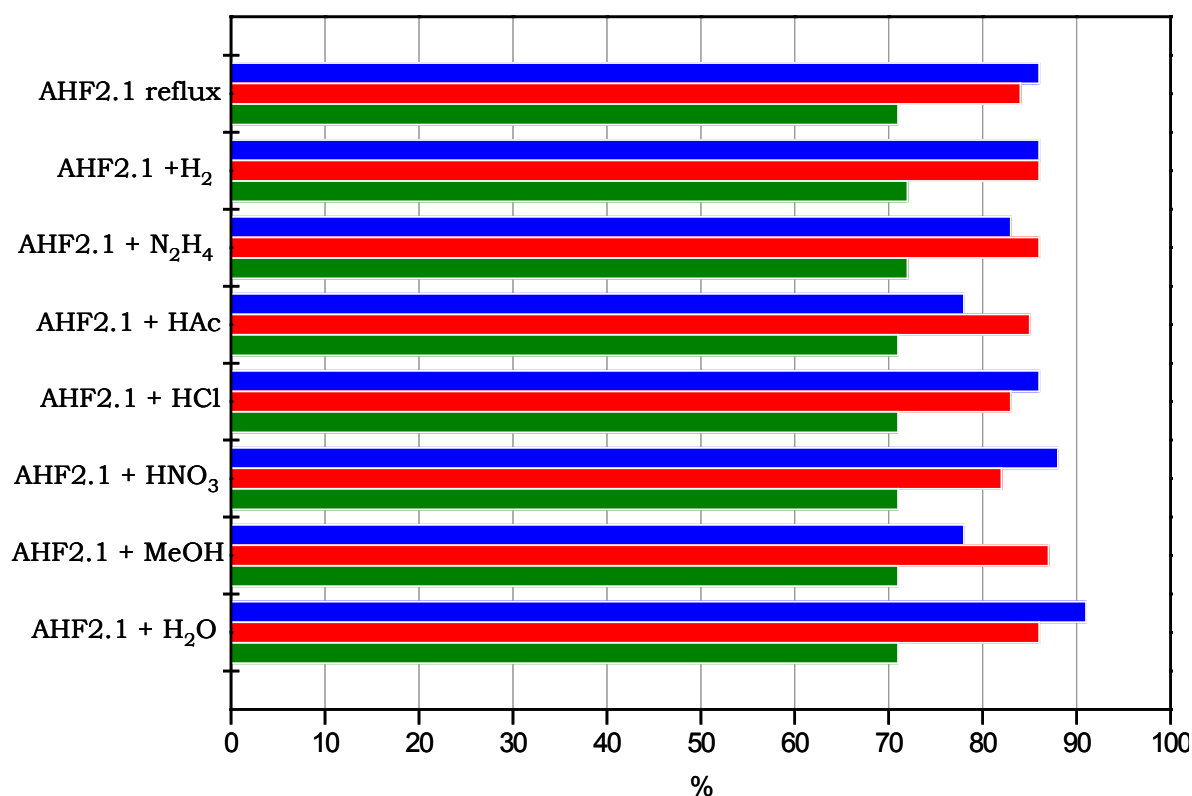


Abb. 49: Katalytische Reaktion von Citronellal mit den modifizierten AHF2.1:  
Umsatz von Citronellal (blau), Selektivität zu Isopulegolen (rot) und  
Diastereoselektivität zu ( $\pm$ )-Isopulegol

#### 4.1.2 *In situ* Katalyse: IR-Spektroskopie mit Citronellal

##### Vorüberlegungen: Citronellal vs. Isopulegole

Um die Ergebnisse der in den folgenden Abschnitten diskutierten IR-Spektroskopie mit Citronellal als Probenmolekül bzw. der *in situ* Katalyse interpretieren zu können, sollen hier zunächst die Möglichkeiten und Grenzen der Methode aufgezeigt werden.

*Möglichkeiten:* Das Adsorptionsverhalten von Citronellal bzw. Isopulegolen an verschiedenen AHF kann direkt IR-spektroskopisch beobachtet werden. Die Lage der IR-Banden sollte sich mit stärkerer Wechselwirkung mit dem Festkörper, durch die Schwächung der entsprechenden Bindung(en), zu niedrigeren Wellenzahlen verschieben. Dadurch kann die Art der chemischen Wechselwirkung nachgewiesen (z.B. saure Zentren mit Carbonyl-Gruppe) und deren Stärke halbquantitativ bewertet werden.

*Grenzen:* Da die *in situ* Reaktion, durch den Messaufbau bedingt, bei Raumtemperatur und mit einem sehr hohen Katalysatorüberschuss erfolgt, ist der Citronellalumsatz nur bedingt mit dem der Flüssigphasenkatalyse vergleichbar. Ebenso lässt sich keine quantitative Aussage über die Produktselektivität treffen. Zudem kann nur der Ausschnitt zwischen 1200 und 3000cm<sup>-1</sup> verwendet werden (siehe 3.1.4), so dass für die Bewertung der Wechselwirkung mit den Brønsted-sauren OH-Gruppen die Streckschwingungsbanden nur im Bereich von 3000-2300cm<sup>-1</sup> und die Deformationsschwingungsbande im Bereich von 1650cm<sup>-1</sup> zur Verfügung stehen. Erschwerend kommt hinzu, dass diese OH-Banden mit den C-H-Streckschwingungsbanden bzw. mit der  $\nu(\text{C=O})$ - und  $\nu(\text{C=C})$ -Bande von Citronellal bzw. Isopulegol überlagern.

*Citronellal vs. Isopulegole:* Die Gasphasen-IR-Spektren von Citronellal und Isopulegolen sind in Abb. 50 dargestellt und die Zuordnung der Banden (nach [66] ) in Tab. 22 zusammengefasst. Die beiden Substanzen lassen sich IR-spektroskopisch gut unterscheiden, da es sich bei Citronellal um ein trisubstituiertes olefinisches Aldehyd, bei den Isopulegolen hingegen um disubstituierte olefinische Alkohole handelt. Zwar ist die  $\nu(\text{C=O})$ -Bande von Citronellal mit der  $2\delta(\text{=CH}_2)_{\text{out-of-plane}}$  überlagert, jedoch ist die Carbonylbande sehr viel intensiver, so dass sehr gut beurteilt werden kann, ob Citronellal vorhanden ist. Hilfreich ist hierbei der Intensitätsvergleich mit der  $\nu(\text{C=C})$ -Bande: Ist das Intensitätsverhältnis ausgeglichen, ist weitgehend Isopulegol vorhanden. Ist die  $\nu(\text{C=O})$ -Bande intensiver, ist noch Citronellal im System.

Auch das Auftreten der  $\nu(\text{C-H}) + 2\delta(\text{CHO})$ -Doppelbande beweist die Anwesenheit von Citronellal.

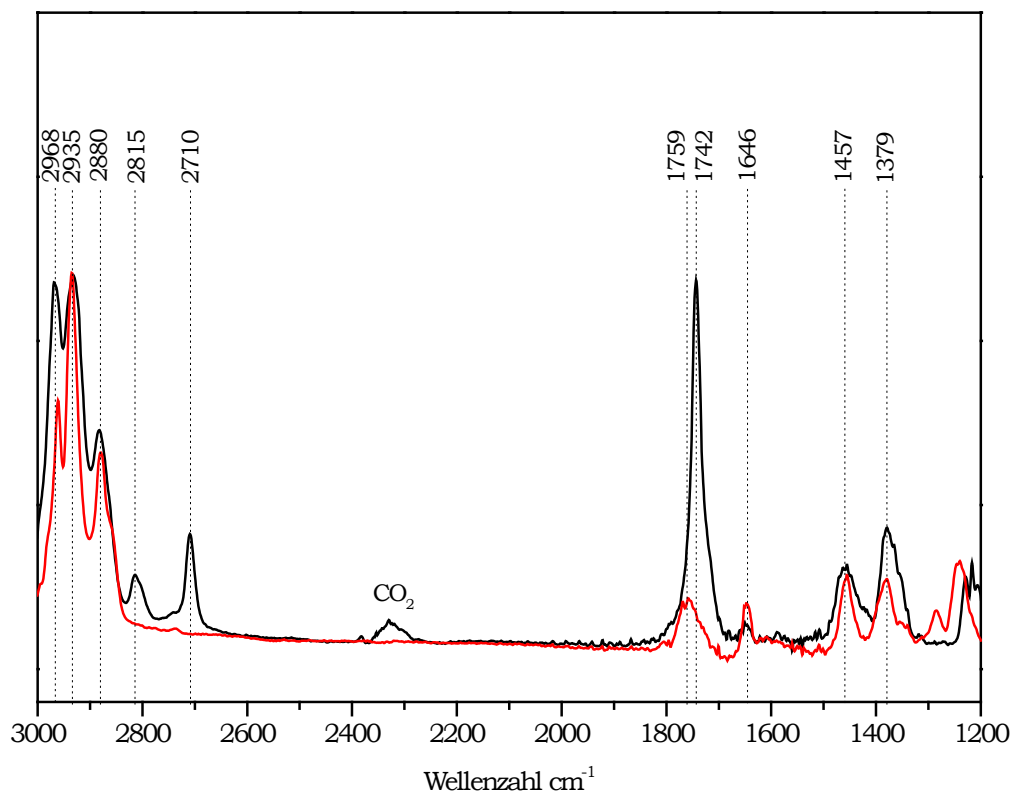


Abb. 50: Gasphasen IR-Spektrum von Citronellal (schwarz) und Isopulegolen (rot).

Tab. 22: Zuordnung der IR-Banden von Citronellal und Isopulegolen

Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )	Substanz	Zuordnung
<b>2968</b>	beide	$\nu(\text{=C-H})$
<b>2935</b>	beide	$\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$
<b>2880</b>	beide	$\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$
<b>2815</b>	Citronellal	$\nu(\text{C-H}) + 2\delta(\text{CHO})$
<b>2710</b>	Citronellal	$\nu(\text{C-H}) + 2\delta(\text{CHO})$
<b>1759</b>	Isopulegole	$2\delta(\text{=CH}_2)_{\text{out-of-plane}}$
<b>1742</b>	Citronellal	$\nu(\text{C=O})$
<b>1646</b>	beide	$\nu(\text{C=C})$
<b>1457</b>	beide	$\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$
<b>1379</b>	beide	beide: $\delta_s(\text{CH}_3)$ Citronellal: $\delta(\text{H-C=O})$

#### AHF2.1 vs. AHF1.1

In Abb. 51 und Abb. 52 ist der zeitabhängige Verlauf der Reaktion von Citronellal mit AHF2.1 bzw. AHF1.1 anhand der IR-Differenzspektren gezeigt. (An AHF3.0 konnte, wie bei Pyridin und  $\text{CD}_3\text{CN}$ , keine Adsorption beobachtet werden.) Bei bei-

den Katalysatoren verringert sich die Intensität der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande des Citronellals mit steigender Reaktionszeit deutlich. Das Maximum dieser Bande liegt bei  $1699\text{cm}^{-1}$  und hat sich demnach, im Vergleich zum Gasphasenspektrum, um  $60\text{cm}^{-1}$  verringert. Darin zeigt sich die starke Wechselwirkung der sauren Zentren

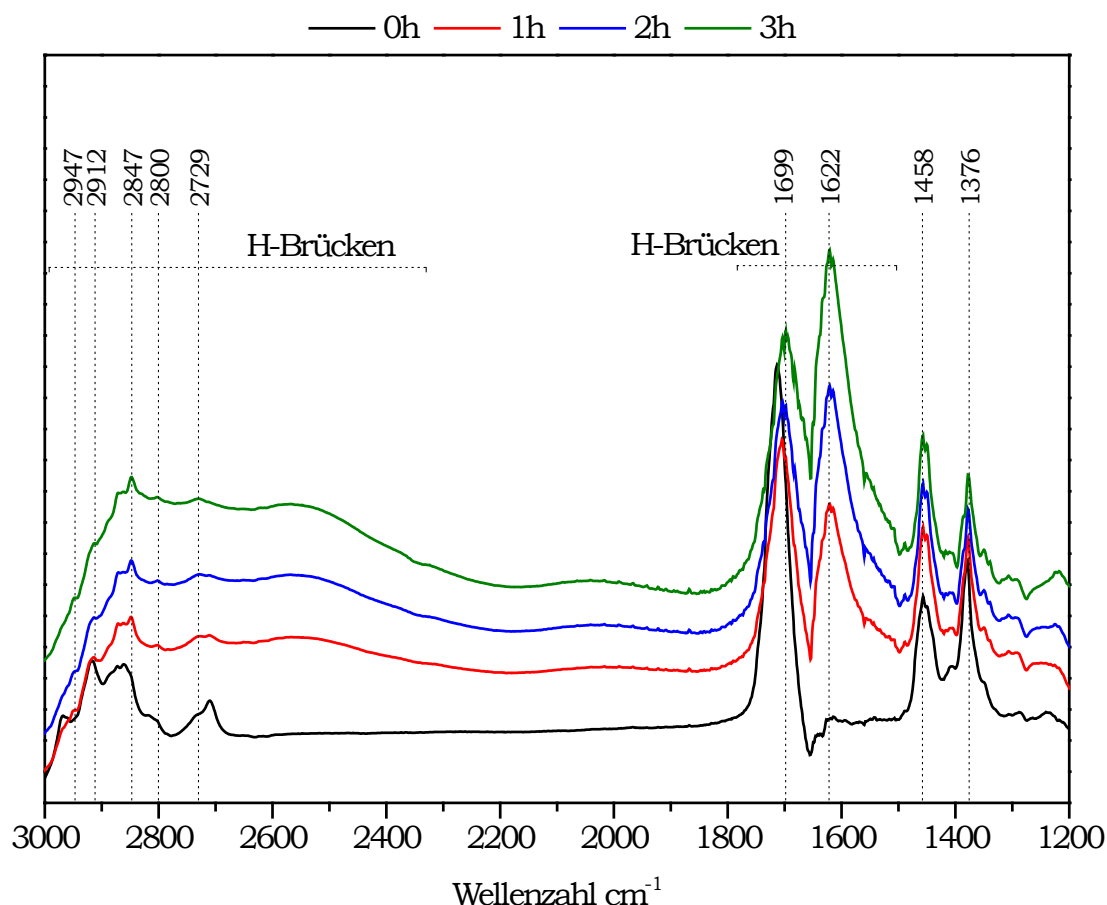


Abb. 51: IR-Differenzspektren von AHF2.1 mit Citronellal (*in situ* Katalyse)

mit der Carbonylgruppe des Citronellals. Das Maximum der  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande liegt beim AHF2.1 bei  $1622\text{cm}^{-1}$  ( $-24\text{cm}^{-1}$  im Vergleich zum Gasphasenspektrum) und spaltet beim AHF1.1 in  $\nu_{\text{Citronellal}}(\text{C}=\text{C})=1639\text{cm}^{-1}$  ( $-7\text{cm}^{-1}$ ) und  $\nu_{\text{Isopulegole}}(\text{C}=\text{C})=1620\text{cm}^{-1}$  ( $-26\text{cm}^{-1}$ ) auf. Auch hier erfolgt eine deutliche Bandenverschiebung zu tieferen Wellenzahlen, worin die Wechselwirkung mit den sauren Zentren deutlich wird. Der Vergleich des Intensitätsverhältnisses der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ - mit der  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande ist beim AHF2.1 schwierig, da dieses durch das stark zunehmende Untergrundsignal (wahrscheinlich zunehmende Ausbildung von H-Brücken durch Wechselwirkung der OH-Gruppen der Isopulegole mit Brønsted-sauren Zentren), beeinflusst wird. Jedoch spricht das Intensitätsverhältnis und die Signalform der  $1699\text{cm}^{-1}$ -Bande eher für die  $2\delta(=\text{CH}_2)_{\text{out-of-plane}}$ -Schwingung der Isopulegole als für die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung des Citronellals. Beim AHF1.1 tritt diese Problematik nicht auf, so dass die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande des Citronellals auch nach dreistündiger Reaktionszeit als

deutlich intensiver als die  $\nu_{\text{Isopulegole}}(\text{C}=\text{C})$ -Bande angesehen werden kann. Die Banden im C-H-Streckschwingungsbereich ( $3000\text{-}2700\text{cm}^{-1}$ ) sind in beiden AHF deutlich breiter als im Gasphasenspektrum und nur noch schwer vom Untergrundsignal zu unterscheiden. Auch diese Schwingungen sind zu tieferen Wellenzahlen verschoben. (Außer dem  $\nu(\text{C-H}) + 2\delta(\text{CHO})$ -Dublett welches stärker aufspaltet, dessen mittlere Lage jedoch annähernd konstant bleibt.) Darin zeigt sich, dass sich die Wechselwirkung mit den AHF auf das gesamte Molekül auswirkt. Nur die Lage der Deformationsschwingungen der  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen ( $1500\text{-}1300\text{cm}^{-1}$ ) ändert sich kaum.

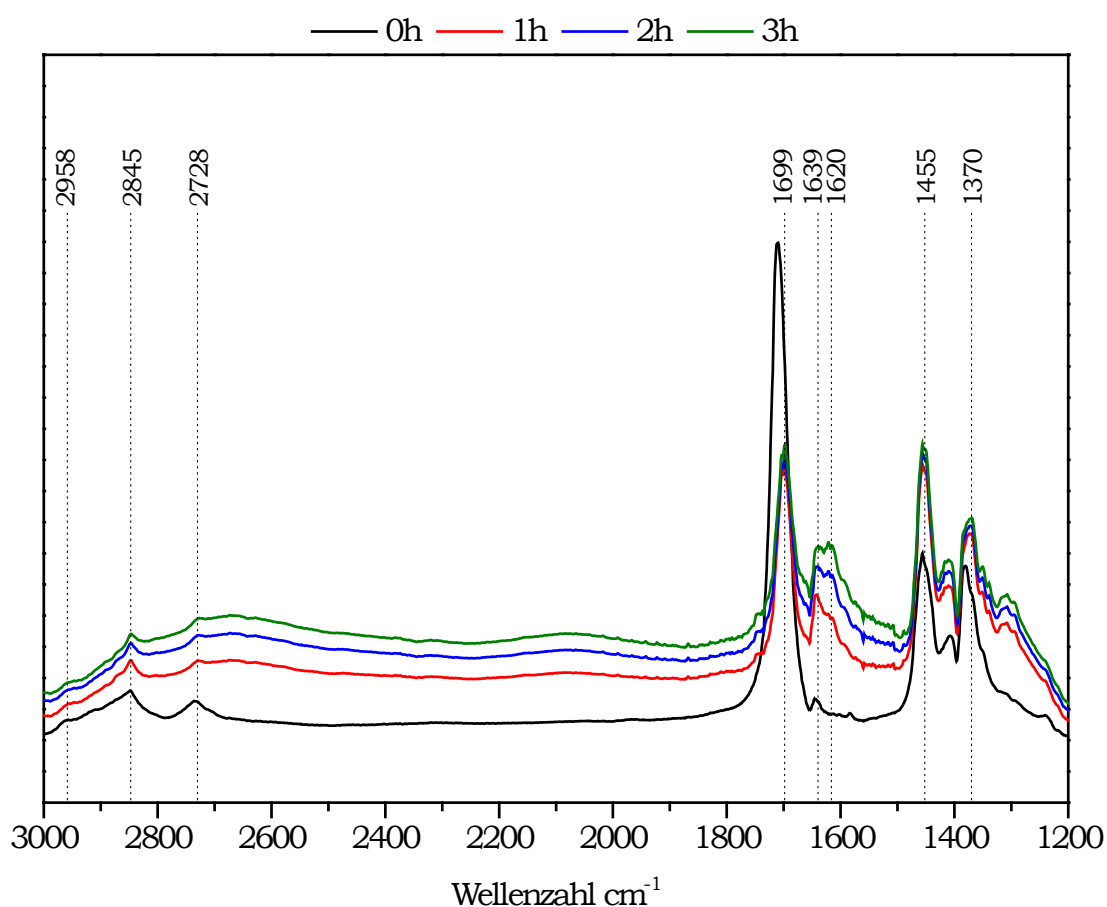


Abb. 52: IR-Differenzspektren von AHF1.1 mit Citronellal (*in situ* Katalyse)

Aus den soeben diskutierten Ergebnissen der Citronellal-Adsorption lässt sich folgende Reaktivitätsabstufung für die Isomerisierungsreaktion von Citronellal mit unterschiedlichen AHF ableiten: AHF3.0 ist inaktiv, AHF2.1 ist sehr aktiv und AHF1.1 ist mittelmäßig aktiv. Diese Abstufung ist in sehr guter Übereinstimmung mit den katalytischen Ergebnissen der Flüssigphasenreaktion (AHF3.0: inaktiv, AHF2.1:  $C_{\text{Citronellal}}=90\%$   $S_{\text{Isopulegole}}=93\%$ , AHF1.1:  $C_{\text{Citronellal}}=13\%$   $S_{\text{Isopulegole}}=79\%$ ) (siehe 4.1.1). Zudem kann der in Abb. 53 dargestellte Übergangszustand abgeleitet werden, welcher sowohl die Wechselwirkung von Lewis- und Brønsted-sauren Zentren

Tab. 23: Vergleich der Banden der IR-Differenzspektren mit Citronellal von AHF2.1 und AHF1.1 („beide“: Citronellal und Isopulegole, (x): Differenz zur Gasphase)

Gasphase (cm <sup>-1</sup> )	Substanz	Zuordnung	AHF2.1 (cm <sup>-1</sup> )	AHF1.1 (cm <sup>-1</sup> )
<b>2968</b>	beide	$\nu(\text{C-H})$	2947 (-21)	2958 (-10)
<b>2935</b>	beide	$\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$	2912 (-23)	/
<b>2880</b>	beide	$\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$	2847 (-33)	2845 (-35)
<b>2815</b>	Citronellal	$\nu(\text{C-H}) + 2\delta(\text{CHO})$	2800 (-15)	/
<b>2710</b>	Citronellal	$\nu(\text{C-H}) + 2\delta(\text{CHO})$	2729 (+19)	2728 (+18)
<b>1759</b>	Isopulegole	$2\delta(\text{=CH}_2)_{\text{out-of-plane}}$	1699 (-60)	1699 (-60)
<b>1742</b>	Citronellal	$\nu(\text{C=O})$	1699 (-43)	1699 (-43)
<b>1646</b>	beide	$\nu(\text{C=C})$	1622 (-24)	1639 (-7) 1620 (-26)
<b>1457</b>	beide	$\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$	1458 (+1)	1455 (-2)
<b>1379</b>	beide	beide: $\delta_s(\text{CH}_3)$ Citronellal: $\delta(\text{H-C=O})$	1376 (-3)	1370 (-9)

mit der Carbonylgruppe des Citronellals als auch den Doppelbindungen von Citronellal und Isopulegol mit einbezieht. Dieser ist in guter Übereinstimmung mit dem in der Literatur beschriebenen vermuteten Übergangszustand an Zeolithen [36] und modifizierten  $\text{ZrO}_2$  [25] .

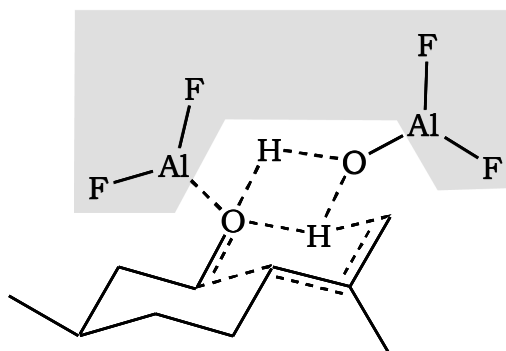


Abb. 53: Übergangszustand der Bildung von L-Isopulegol aus Citronellal an AHF.

## 4.2 Edelmetallbeladenes AHF2.1: Citronellal

### 4.2.1 Flüssigphasenkatalyse: Citronellal $\rightarrow$ Isopulegole

Um die Funktionsfähigkeit des AHF2.1 in den EM-AHF2.1 zu überprüfen, wurden sämtliche AHF2.1 in der wasserstofffreien Isomerisierungsreaktion von Citronellal zu Isopulegolen als Katalysatoren eingesetzt. Insgesamt zeigen auch die EM-AHF2.1 gute bis sehr gute Citronellalumsätze und Isopulegolselektivitäten (Abb. 54). Damit

wurde ein sehr wichtiges Ziel, nämlich die Beladung von AHF2.1 mit Edelmetallen ohne Blockierung bzw. Zerstörung der aciden Zentren erreicht.

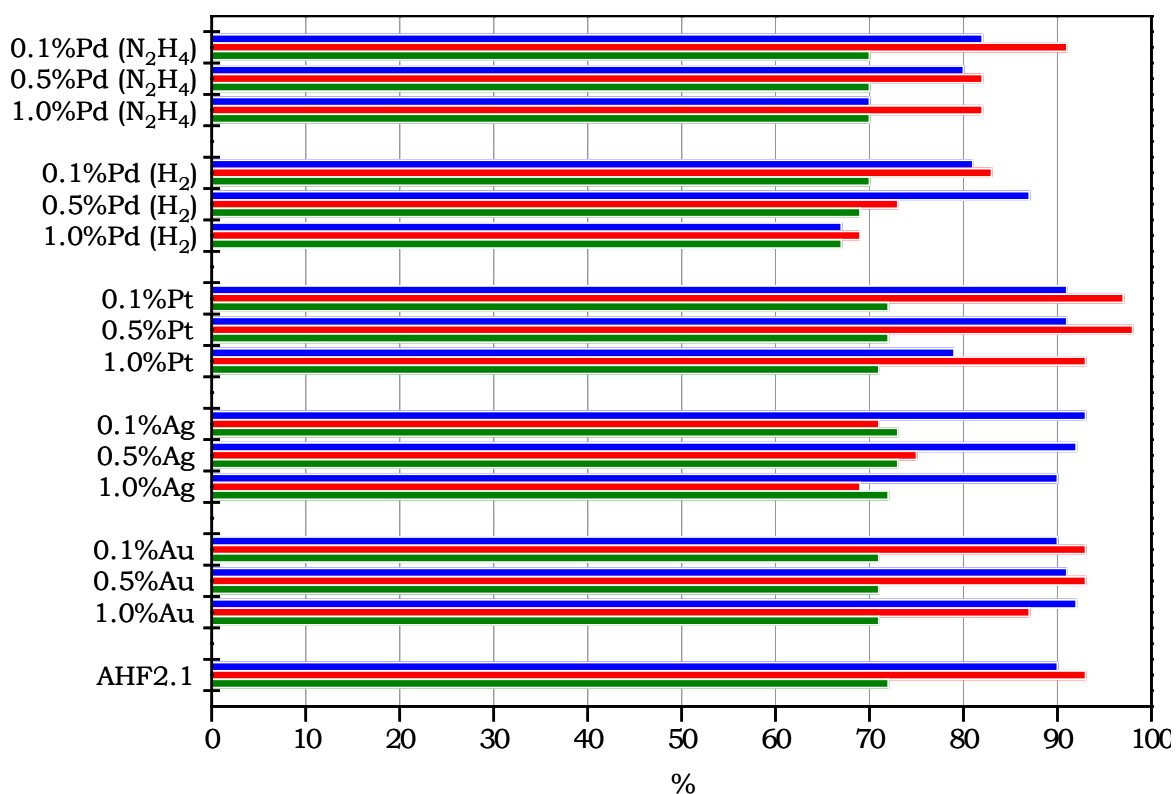


Abb. 54: Katalytische Reaktion von Citronellal mit EM-AHF2.1: Umsatz von Citronellal (blau), Selektivität zu Isopulegolen (rot) und Diastereoselektivität zu (±)-Isopulegol

Die Citronellalumsätze der Ag-AHF2.1 und Au-AHF2.1 liegen bei ~90% und sind damit identisch mit dem des unbeladenen AHF2.1. Auch 0.1%- und 0.5%-Pt-AHF2.1 bewirken hohe Umsätze (91%), 1.0%Pt-AHF2.1 ist mit 78% etwas schlechter. Da bei den entsprechenden modifizierten AHF2.1 (HCl, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>) kein Umsatzabfall auftritt, ist dieses Ergebnis wahrscheinlich auf die erhöhte Pt-Konzentration zurückzuführen. Für die Katalysatoren 0.1% und 0.5%-Pd-AHF2.1 liegt der Umsatz nur um die 80% und für die 1.0%Pd-AHF2.1 sogar nur bei ~70%. Die im Vergleich zum AHF2.1 erniedrigten Umsätze sind auf das Vorhandensein von Essigsäure (siehe 4.1.1) und bei 1.0%Pd-AHF2.1, ähnlich wie beim Platin, zusätzlich auf die erhöhte Pd-Konzentration zurückzuführen. Die Selektivität zu Isopulegolen ist bei den Au-AHF2.1 genau so hoch und bei den Pt-AHF2.1 sogar noch höher als beim AHF2.1 selbst. Die Isopulegolselektivität der Ag-AHF2.1 ist mit ~70% nur mittelmäßig. Dieser Effekt ist nicht durch das Vorhandensein von MeOH (siehe 4.1.1) zu erklären und ist zudem unabhängig von der Ag-Konzentration. Die Selektivität zu Isopulegolen der Pd-AHF2.1 sinkt mit steigender Pd-Konzentration auf 70% (die vorhandene HAc hat keinen Einfluss, siehe 4.1.1). Die Diastereoselektivität zu (±)-

Isopulegol liegt bei allen EM-AHF2.1 bei 69-73% und entspricht damit derjenigen des AHF2.1.

#### 4.2.2 Flüssigphasenkatalyse im Autoklaven: Citronellal + H<sub>2</sub>

Zunächst wurde untersucht, welchen Einfluss die Wasserstoffatmosphäre auf das katalytische Verhalten von AHF2.1 selbst hat: Der Citronellalumsatz sinkt von 90% auf 80% und die Selektivität zu Isopulegolen von 93% und 82%. Da der molekulare Wasserstoff unter chemischen Aspekten keinen Einfluss auf AHF2.1 haben sollte, ist dieses Ergebnis wahrscheinlich auf verminderte Diffusionsprozesse durch den erhöhten Umgebungsdruck (10bar statt Standardbedingungen) zurückzuführen.

Folgende Erwartungen an die Ergebnisse der Reaktion von Citronellal mit den EM-AHF2.1 unter Wasserstoffatmosphäre können aus den bisherigen Ergebnissen und der Literaturrecherche (siehe Kapitel 2) formuliert werden: Für diese Reaktion hydrogenierungsinaktive Edelmetalle (möglicherweise Ag und Au) sollten im Vergleich zur wasserstofffreien Reaktion nur einen leicht verminderten Citronellalumsatz und eine etwas verringerte Selektivität zu Isopulegolen zeigen (~-10 Prozentpunkte wie beim AHF2.1). Hydrogenierungsaktive Edelmetalle (Pd und Pt) sollten einen mindestens genauso hohen (bzw. um maximal ~-10 Prozentpunkte verringerten) Citronellalumsatz aufweisen wie in der wasserstofffreien Reaktion, da das Citronellal nicht nur zu Isopulegolen isomerisiert sondern zusätzlich hydrogeniert werden kann. Die Produktselektivität (Isopulegole, Menthole, 3,7-Dimethyloctanal, 3,7-Dimethyloctanol und Citronellol) sollte hierbei stark von der Natur und der Konzentration der Edelmetalle abhängen. Diese Annahmen bzw. Erwartungen gelten jedoch nur solange der molekulare Wasserstoff von den Edelmetallen nicht in eine Form überführt wird, welche die sauren Zentren des AHF2.1 blockieren und damit inaktivieren kann.

Die Abb. 55, Abb. 56 und Abb. 57 dargestellten Diagramme zeigen den Citronellalumsatz, die Selektivität zu Hydrogenierungsprodukten d.h. Reaktionsprodukte, die durch Edelmetallkatalyse entstehen (Menthol, 3,7-Dimethyloctanal, 3,7-Dimethyloctanol und Citronellol) und die Selektivität zu Reaktionsprodukten, die durch AHF2.1 entstehen (Isopulegol, Menthol). Nachfolgend wird anhand dieser Grafiken der Einfluss jedes Edelmetalls auf die Reaktion analysiert und die Ergebnisse bezogen auf die im vorherigen Absatz dargelegten Erwartungen diskutiert.



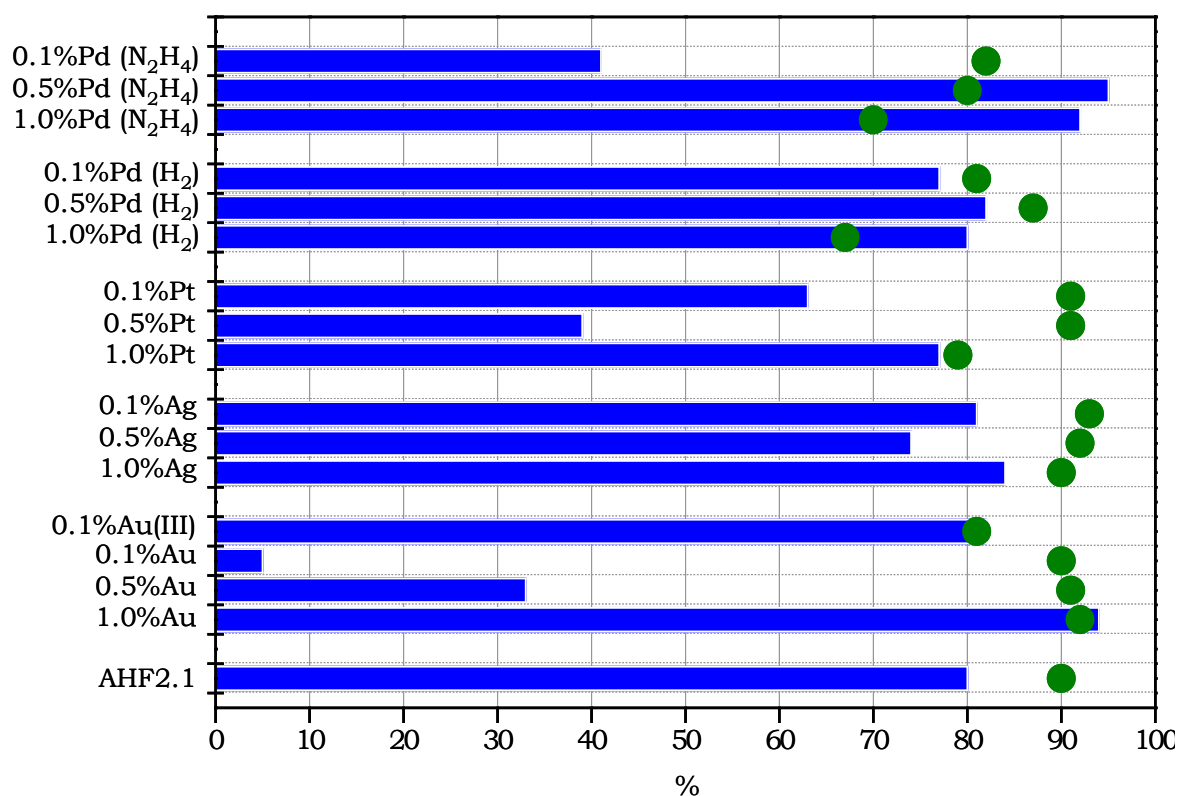


Abb. 55: Katalytische Reaktion von Citronellal mit EM-AHF2.1 unter 10bar H<sub>2</sub>: Umsatz von Citronellal (blau) im Vergleich zur H<sub>2</sub>-freien Reaktion (grün)

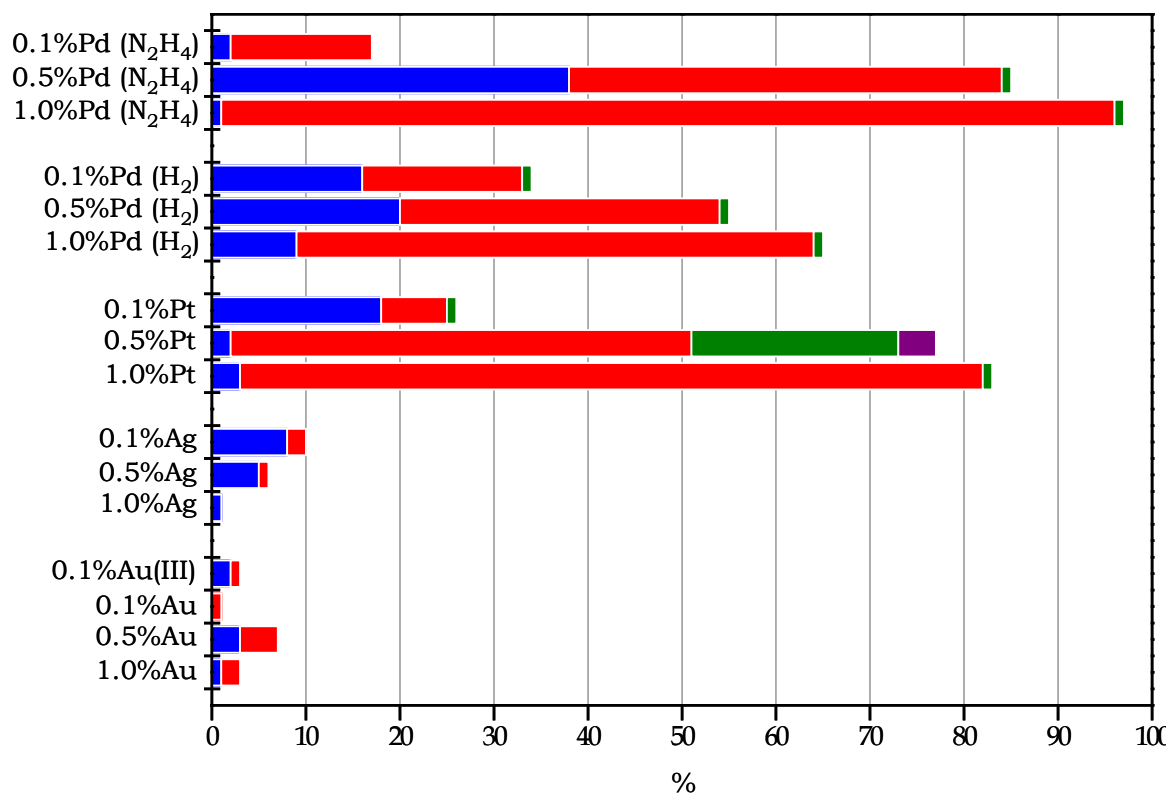


Abb. 56: Katalytische Reaktion von Citronellal mit EM-AHF2.1 unter 10bar H<sub>2</sub>: Selektivität zu Mentholen (blau), 3,7-Dimethyloctanal (rot), 3,7-Dimethyloctanol (grün) und Citronellol (violett)

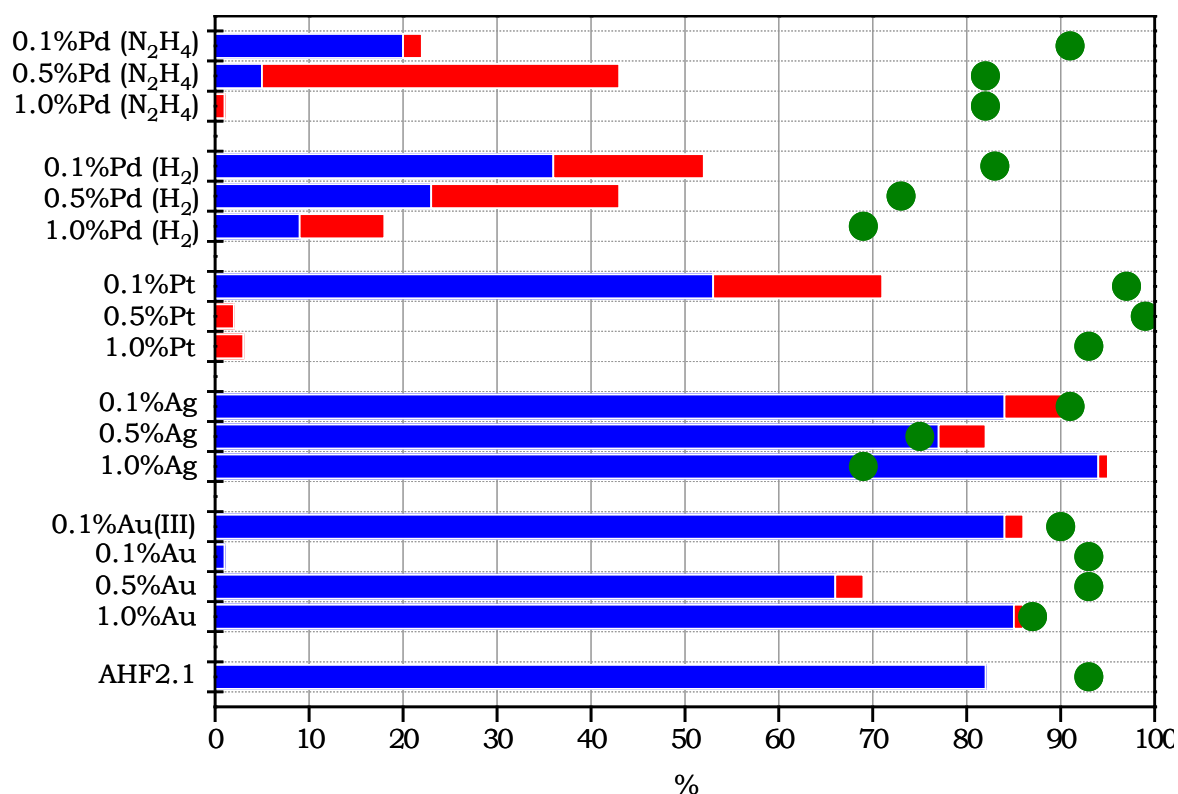


Abb. 57: Katalytische Reaktion von Citronellal mit EM-AHF2.1 unter 10bar H<sub>2</sub>: Selektivität zu Isopulegolen (blau) und Mentholen (rot) im Vergleich zur Selektivität zu Isopulegolen der H<sub>2</sub>-freien Reaktion (grün)

#### *Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1*

Beim 0.1%Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1 liegt der Citronellalumsatz mit 41% (Abb. 55) deutlich unterhalb desjenigen der wasserstofffreien Reaktion. Bei höherer Pd-Konzentration ist dieser hingegen höher (0.5%Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1 95%, 1.0%Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1 92%). Auch die Gesamthydrogenierungsselektivität (Abb. 56) steigt mit steigender Pd-Konzentration von 17% beim 0.1%Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1 über 85% beim 0.5%Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1 auf 97% beim 1.0%Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1. Da sowohl der Citronellalumsatz als auch die Gesamthydrogenierungsselektivität mit steigender Pd-Konzentration steigt, ist die Umsatzsteigerung auf die zunehmend stattfindende Hydrogenierungsreaktion zurückzuführen. Weil der Citronellalumsatz beim 0.1%Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1 jedoch deutlich unterhalb desjenigen der wasserstofffreien Reaktion liegt, führt die Aktivierung des molekularen Wasserstoffs durch Palladium wahrscheinlich zu Wasserstoff-Spezies, welche die sauren Zentren blockieren (H-*Spillover*-Effekte: siehe Kapitel 5.2.1). Das Haupthydrogenierungsprodukt ist bei allen Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1 das 3,7-Dimethyloctanal (0.1%Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1 S=15%, 0.5%Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1 S=46%, 1.0%Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1 S=95%). 0.5%Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1 zeigt zudem mit S=38% eine gute Selektivität zu Mentholen. Die Selektivität zu AHF2.1-Katalyseprodukten (Abb. 57) liegt beim 0.1%Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1 bei 22% (S<sub>Isopulegole</sub>=20%), beim 0.5%Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1

bei 43% ( $S_{\text{Menthole}}=38\%$ ) und beim 1.0%Pd<sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>-AHF2.1 bei 1%. Die optimale Hydrogenierungsaktivität zu Mentholen wird demnach bei 0.5%Pd<sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>-AHF2.1 erreicht. 0.1%Pd<sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>-AHF2.1 ist zu hydrogenierungsinaktiv, 1.0%Pd<sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>-AHF2.1 zu aktiv. 0.5%Pd<sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>-AHF2.1 ist in dieser Reaktion von allen untersuchten EM-AHF2.1-Chargen der selektivste Mentholkatalysator.

#### Pd<sub>H<sub>2</sub></sub>-AHF2.1

Der Citronellalumsatz des Pd<sub>H<sub>2</sub></sub>-AHF2.1 (Abb. 55) liegt in der Größenordnung der wasserstofffreien Reaktion und ist beim 1.0%Pd<sub>H<sub>2</sub></sub>-AHF2.1 sogar höher (0.1%Pd<sub>H<sub>2</sub></sub>-AHF2.1 77%, 0.5%Pd<sub>H<sub>2</sub></sub>-AHF2.1 82%, 1.0%Pd<sub>H<sub>2</sub></sub>-AHF2.1 80%). Die Gesamthydrogenierungsselektivität (Abb. 56) erhöht sich mit steigender Pd-Konzentration von 34% beim 0.1%Pd<sub>H<sub>2</sub></sub>-AHF2.1, über 55% beim 0.5%Pd<sub>H<sub>2</sub></sub>-AHF2.1 auf 65% beim 1.0%Pd<sub>H<sub>2</sub></sub>-AHF2.1. Haupthydrogenierungsprodukt ist bei allen Pd<sub>H<sub>2</sub></sub>-AHF2.1 3,7-Dimethyloctanal (0.1%Pd<sub>H<sub>2</sub></sub>-AHF2.1  $S=17\%$ , 0.5%Pd<sub>H<sub>2</sub></sub>-AHF2.1  $S=34\%$ , 1.0%Pd<sub>H<sub>2</sub></sub>-AHF2.1  $S=55\%$ ). Die Selektivität zu AHF2.1-Katalyseprodukten (Abb. 57) sinkt hingegen mit steigender Pd-Konzentration von 52% beim 0.1%Pd<sub>H<sub>2</sub></sub>-AHF2.1 über 43% beim 0.5%Pd<sub>H<sub>2</sub></sub>-AHF2.1 auf 18% beim 1.0%Pd<sub>H<sub>2</sub></sub>-AHF2.1. Das Menthol(e) zu Isopulegol(e) Verhältnis erhöht sich jedoch mit wachsender Pd-Konzentration, was gut mit der steigenden Gesamthydrogenierungsselektivität erklärbar ist. Da der Citronellalumsatz mit dem der wasserstofffreien Reaktion vergleichbar ist und die Gesamthydrogenierungsselektivität mit wachsender Pd-Konzentration steigt, während die Selektivität zu AHF2.1-Katalyseprodukten in gleichem Maße sinkt, scheinen die aktiven Wasserstoff-Spezies die sauren Zentren des AHF2.1 nicht bzw. nur in geringem Maße zu blockieren (H-*Spillover*-Effekte: siehe Kapitel 5.2.1).

#### Pt-AHF2.1

Der Citronellalumsatz liegt bei 0.1%Pt-AHF2.1 und 0.5%Pt-AHF2.1 mit 63% bzw. 39% deutlich unterhalb desjenigen der wasserstofffreien Reaktion, während der Umsatz beim 1.0%Pt-AHF2.1 mit 77% gleich bleibt (Abb. 55). Die Gesamthydrogenierungsselektivität steigt mit steigender Pt-Konzentration (0.1%Pt-AHF2.1 26%, 0.5%Pt-AHF2.1 7%, 1.0%Pt-AHF2.1 83%) (Abb. 56). Zusammen mit dem Citronellalumsatz deutet dies daraufhin, dass die Aktivierung des molekularen Wasserstoffs durch Platin zu Wasserstoff-Spezies führt, welche die sauren Zentren des AHF2.1 blockieren (H-*Spillover*-Effekte: siehe Kapitel 5.2.1), so dass erst bei höherer Pt-Konzentration und damit einhergehender steigender Hydrogenierungsselektivität der ursprüngliche Umsatz erreicht wird. Die Selektivität zu einzelnen Hydrogenierungsprodukten ist ebenfalls abhängig von der Pt-Konzentration: Das Haupthydro-

genierungsprodukt beim 0.1%Pt-AHF2.1 ist Menthol(e) mit  $S=18\%$ , beim 1.0%Pt-AHF2.1 hingegen 3,7-Dimethyloctanal mit  $S=79\%$ . Herausragend verhält sich 0.5%Pt-AHF2.1: es besitzt als einziger untersuchter Katalysator signifikante Selektivitäten zu 3,7-Dimethyloctanol ( $S=22\%$ ) und Citronellol ( $S=4\%$ ) und ist somit in der Lage, die Carbonylgruppe zu hydrogenieren. Hauptprodukt ist jedoch auch hier 3,7-Dimethyloctanal mit  $S=49\%$ . Die Selektivität zu AHF2.1-Katalyseprodukten (Isopulegole, Menthole) fällt mit steigender Pt-Konzentration (und der damit einhergehenden steigenden Hydrogenierungsselektivität) auf unter 5% im 0.5%Pt- und 1.0%Pt-AHF2.1 (Abb. 57). Im 0.1%Pt-AHF2.1 liegt diese noch bei 71% wobei die Selektivität zu Mentholen nur bei 18% liegt und demnach viel unumgesetztes Isopulegol(e) vorhanden ist, was auf die geringe Hydrogenierungsselektivität zurückzuführen ist.

#### Ag-AHF2.1

Wie in Abb. 55 erkennbar, liegt der Citronellalumsatz nur leicht unterhalb desjenigen der wasserstofffreien Reaktion (74-84%). Zudem ist Silber in dieser Reaktion kaum hydrogenierungsaktiv ( $S_{\text{Hydrogenierungsprodukte}} < 10\%$ , Abb. 56). Die Selektivität zu AHF2.1-Katalyseprodukten (fast ausschließlich Isopulegole) ist mit 82-95% sogar etwas höher als bei der wasserstofffreien Reaktion. Demnach stimmen die katalytischen Ergebnisse der Ag-AHF2.1 sehr gut mit den weiter oben beschriebenen Erwartungen für hydrogenierungsinaktive Metalle überein.

#### Au-AHF2.1

Der Citronellalumsatz (Abb. 55) der Au-AHF2.1 fällt beim 0.1%Au-AHF2.1 dramatisch auf 5% und steigt mit steigender Goldkonzentration wieder auf den Wert der wasserstofffreien Reaktion an (0.5%Au-AHF2.1  $C_{\text{Citronellal}}=33\%$ , 1.0%Au-AHF2.1  $C_{\text{Citronellal}}=94\%$ ). Die Au-Partikel sind nicht hydrogenierungsaktiv für diese Reaktion ( $S_{\text{Hydrogenierungsprodukte}} < 10\%$ , Abb. 56). Die Selektivität zu Isopulegolen (und Mentholen) (Abb. 57) verhält sich ebenso wie der Citronellalumsatz: Bei niedriger Au-Konzentration sinkt diese dramatisch und erreicht beim 1.0%Au-AHF2.1 wieder den Wert der wasserstofffreien Reaktion (0.1%Au-AHF2.1  $S_{\text{Isopulegole+Menthole}}=1\%$ , 0.5%Au-AHF2.1  $S_{\text{Isopulegole+Menthole}}=69\%$ , 1.0%Au-AHF2.1  $S_{\text{Isopulegole+Menthole}}=86\%$ ). Offensichtlich wird das AHF2.1 bei niedriger Au-Konzentration inaktiv (0.1mol%), bei höherer (1.0mol%) jedoch nicht. Demnach sollte bei niedrigen Au-Konzentrationen eine andere Au-Spezies vorliegen als bei höherer Au-Konzentration. Zudem müsste die Au-Spezies im 0.1%Au-AHF2.1 den molekularen Wasserstoff aktivieren und in eine Form umwandeln, die die sauren Zentren blockiert (H-Spillover-Effekte: siehe

Kapitel 5.2.1). Um diese Problematik besser zu verstehen, wurde ein 0.1% $\text{Au(III)}$ -AHF2.1 dargestellt und als Katalysator eingesetzt. Dieser ist ebenfalls nicht hydrogenierungsaktiv (Abb. 56), hat jedoch den gleichen Citronellalumsatz und die gleiche Selektivität zu Isopulegolen wie in der wasserstofffreien Reaktion. Damit können sowohl  $\text{Au(III)}$  als auch  $\text{Au(0)}$  (andererseits müsste auch beim 1.0% $\text{Au}$ -AHF2.1 das AHF2.1 unter Wasserstoffatmosphäre deaktiviert werden) mit hoher Wahrscheinlichkeit als wasserstoffaktivierende Spezies ausgeschlossen werden. Auf diese Problematik wird erneut in Kapitel 4.3 eingegangen und in Kapitel 5.4 ausführlich diskutiert.

#### 4.2.3 *In situ* Katalyse: IR-Spektroskopie mit Citronellal + $\text{H}_2$

##### Vorüberlegungen: IR-Spektren der Reaktionsprodukte

Für die Auswertung der IR-Spektren der EM-AHF2.1 mit adsorbiertem Citronellal unter Wasserstoffatmosphäre gelten zunächst die gleichen Vorüberlegungen wie für die Adsorption von Citronellal an AHF (siehe 4.1.2). Da jedoch nun im Reaktionsgemisch auch sämtliche Hydrogenierungsprodukte auftreten können, müssen auch deren IR-Banden in die Auswertung miteinbezogen werden. Der Vergleich der IR-Spektren sämtlicher Hydrogenierungsprodukte mit Citronellal und den Isopulegolen (siehe Tab. 24) macht deutlich, dass sich die reinen Substanzen IR-spektroskopisch voneinander unterscheiden lassen, eine eindeutige Zuordnung im

Tab. 24: Vergleich der IR-Banden von Citronellal (Cit) [65], Isopulegolen (Isop) [65], Mentholen (Menth) [65], 3,7-Dimethyloctanal (Dmal), 3,7-Dimethylcatalanol (Dmol) [65] und Citronellol (Citol) [65] (’,+’ Schwingung vorhanden, „-“ Schwingung nicht vorhanden).

Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$ )	Zuordnung	Cit	Isop	Menth	Dmal	Dmol	Citol
~2970	$\nu(\text{C-H})$	+	+	-	-	-	+
~2935	$\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$	+	+	+	+	+	+
~2880	$\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$	+	+	+	+	+	+
~2815	$\nu(\text{C-H}) + 2\delta(\text{CHO})$	+	-	-	+	-	-
~2710	$\nu(\text{C-H}) + 2\delta(\text{CHO})$	+	-	-	+	-	-
~1760	$2\delta(\text{=CH}_2)_{\text{out-of-plane}}$	-	+	-	-	-	+
~1740	$\nu(\text{C=O})$	+	-	-	+	-	-
~1650	$\nu(\text{C=C})$	+	+	-	-	-	+
~1460	$\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$	+	+	+	+	+	+
~1380	$\delta_s(\text{CH}_3)$	+	+	+	+	+	+

Reaktionsgemisch jedoch unmöglich ist. Um trotzdem eine mögliche Aussage über den Einfluss von Wasserstoff auf das Reaktionssystem zu erhalten, werden in den

folgenden Unterkapiteln die IR-Adsorptionsspektren der EM-AHF2.1 von Citronellal unter Wasserstoffatmosphäre mit denjenigen der wasserstofffreien Citronellaladsorption verglichen. Zudem wird auf eine erneute detaillierte, tabellarische Bandenzuordnung der einzelnen Messreihen verzichtet, da diese anhand der Tabellen Tab. 22, und Tab. 24 nachvollzogen werden kann.

#### $Pd_{N2H4}$ -AHF2.1

Abb. 58 zeigt die IR-Differenzspektren der  $Pd_{N2H4}$ -AHF2.1 mit und ohne Wasserstoffatmosphäre. Die  $\nu(C=O)$ -Bande ( $1694\text{cm}^{-1}$ ) des Citronellals ist bei allen  $Pd$ -AHF2.1 (unabhängig von der Anwesenheit von Wasserstoff) nur noch von geringer Intensität. Demnach ist davon auszugehen, dass das Citronellal nahezu vollständig umgesetzt wurde, und diese Bande vielmehr der  $2\delta(=CH_2)_{\text{out-of-plane}}$ -Schwingung (Isopulegone und Citronellol) entspricht. Bei geringer  $Pd$ -Konzentration (0.1mol%) sind keine Unterschiede zwischen der wasserstofffreien Reaktion und derjenigen unter Wasserstoffatmosphäre erkennbar. Mit zunehmender  $Pd$ -Konzentration bildet

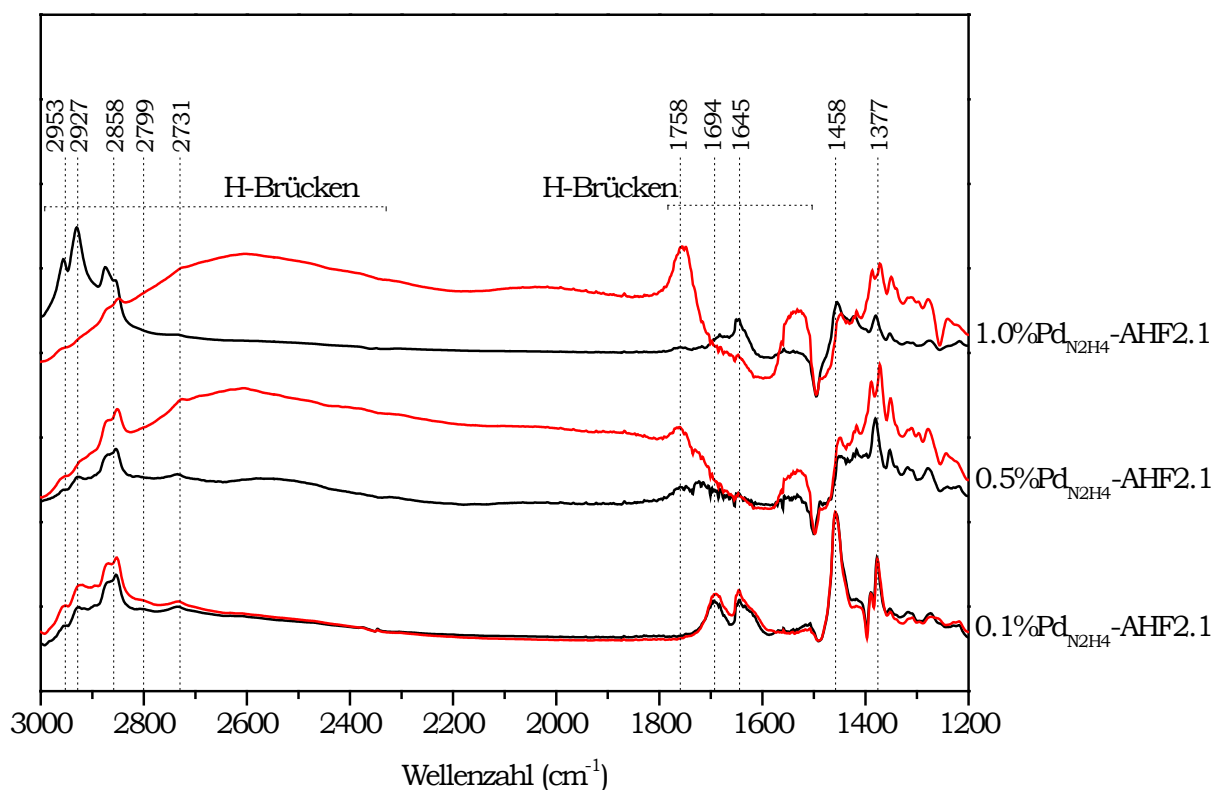


Abb. 58: IR-Differenzspektren der  $Pd_{N2H4}$ -AHF2.1 mit Citronellal (schwarz) und Citronellal +  $H_2$  (rot) nach dreistündiger Reaktionszeit.

sich unter Wasserstoffatmosphäre eine Bande bei  $1758\text{cm}^{-1}$  heraus. Diese ist sehr wahrscheinlich der  $\nu(C=O)$ -Schwingung von 3,7-Dimethylacetaldehyd zuzuordnen, welches in der Flüssigphasenreaktion im Autoklaven das Hauptprodukt darstellt. Zu-

dem sind deutliche Veränderungen in den H-Brückenbereichen erkennbar, die möglicherweise auf H-*Spillover*-Effekte zurückzuführen sind. Das Auftreten von H-*Spillover*-Effekten würde die partielle Blockierung der aciden Zentren, welche in der Flüssigphasenreaktion beobachtet wurde, erklären. Im C-H-Streckschwingungsbereich ( $3000\text{-}2700\text{cm}^{-1}$ ) werden die Banden bei Anwesenheit von Wasserstoff mit zunehmender Pd-Konzentration breiter und weniger intensiv, was für eine zunehmende Wechselwirkung der Reaktionsprodukte mit dem Katalysator spricht.

### $\text{Pd}_{\text{H}_2}\text{-AHF2.1}$

Im Gegensatz zu den  $\text{Pd}_{\text{N}_2\text{H}_4}\text{-AHF2.1}$  sind bei den  $\text{Pd}_{\text{H}_2}\text{-AHF2.1}$  kaum Unterschiede zwischen der wasserstofffreien Reaktion und derjenigen unter Wasserstoffatmosphäre erkennbar (Abb. 59). Auch hier ist von einem hohen Citronellumsatz auszugehen, da die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande ( $1694\text{cm}^{-1}$ ) von geringer Intensität ist und damit vielmehr der  $2\delta(\text{=CH}_2)_{\text{out-of-plane}}$ -Schwingung zuzuordnen ist. Beim  $1.0\%\text{Pd}_{\text{H}_2}\text{-AHF2.1}$  ist

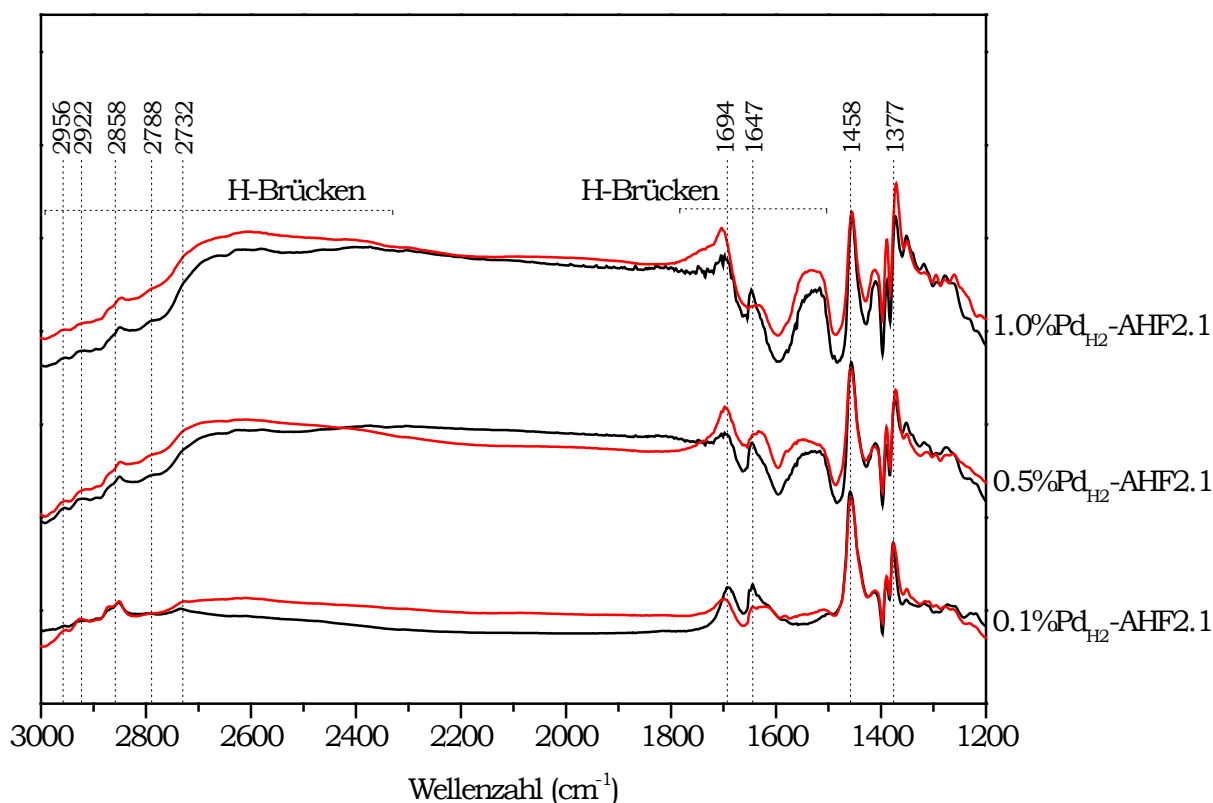


Abb. 59: IR-Differenzspektren der  $\text{Pd}_{\text{H}_2}\text{-AHF2.1}$  mit Citronellal (schwarz) und Citronellal +  $\text{H}_2$  (rot) nach dreistündiger Reaktionszeit.

diese zu etwas höheren Wellenzahlen verschoben und demnach möglicherweise der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande des 3,7-Dimethyloctanals zuzuordnen. Da in der Flüssigphasenreaktion im Autoklaven die Selektivität zu 3,7-Dimethylocatanal der  $\text{Pd}_{\text{H}_2}\text{-AHF2.1}$  deut-

lich geringer ist als diejenige der  $\text{Pd}_{\text{N}_2\text{H}_4}\text{-AHF2.1}$ , ist die deutlich geringere Ausprägung der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande des 3,7-Dimethyloctanals bei den  $\text{Pd}_{\text{H}_2}\text{-AHF2.1}$  in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Flüssigphasenreaktion. Im Bereich von  $3000\text{-}2300\text{cm}^{-1}$  (C-H-Streckschwingungen,  $\nu(\text{H-Brücken})$ ) sind, im Gegensatz zum  $\text{Pd}_{\text{N}_2\text{H}_4}\text{-AHF2.1}$ , keine von der Pd-Konzentration oder der Wasserstoffanwesenheit abhängige Unterschiede erkennbar. Demnach treten auch keine H-*Spillover*-Effekte auf, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Flüssigphasenreaktion ist (es wurde keine Blockierung der aktiven Zentren beobachtet). Insgesamt wird die unterschiedliche Reaktivität der verschiedenen reduzierten Pd-AHF2.1 durch die IR-Untersuchungen bestätigt.

### Pt-AHF2.1

Die IR-Differenzspektren der Pt-AHF2.1 sind in Abb. 60 dargestellt. Insgesamt ist es kaum möglich von der Pt-Konzentration abhängige Tendenzen herauszuarbeiten, da kein durchgängiger Trend vorhanden ist. Beim 0.1%Pt-AHF2.1 ist der Unterschied zwischen wasserstofffreier und wasserstoffhaltiger Reaktion noch relativ gering.

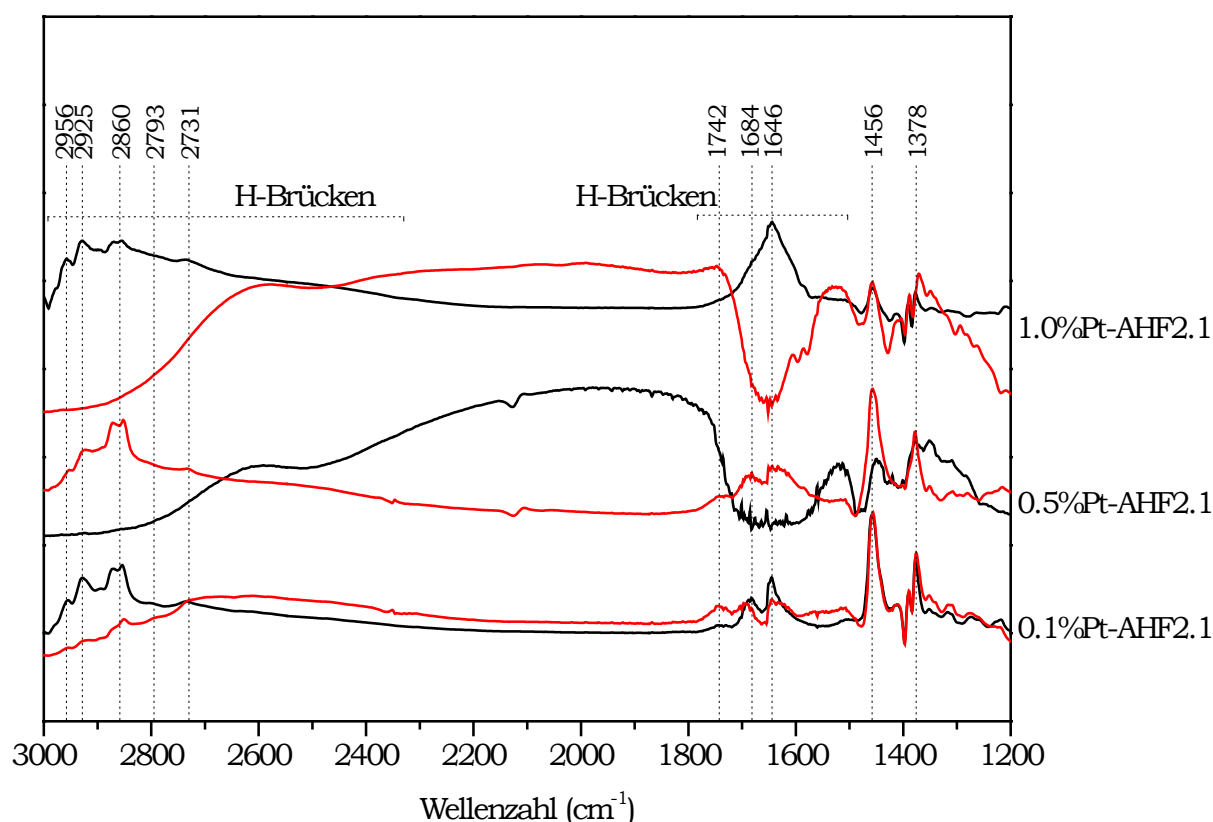


Abb. 60: IR-Differenzspektren der Pt-AHF2.1 mit Citronellal (schwarz) und Citronellal + H<sub>2</sub> (rot) nach dreistündiger Reaktionszeit.

Einzig im C-H-Streckschwingungsbereich ( $3000\text{-}2700\text{cm}^{-1}$ ) ist eine Bandenverbreiterung und Intensitätsabschwächung bei Anwesenheit von Wasserstoff erkennbar.



Bei 0.5%Pt- und 1.0%Pt-AHF2.1 ist der Unterschied zwischen der wasserstofffreien und der wasserstoffhaltigen Reaktion in den H-Brückenbereichen derart groß und innerhalb der Pt-AHF2.1-Serie entgegengesetzt zueinander, dass es nicht möglich ist die Ergebnisse sinnvoll zu interpretieren. Möglicherweise ist die sehr unterschiedliche Pt-Partikelmorphologie der 0.5%Pt- und 1.0%Pt-AHF2.1 für diese großen Unterschiede verantwortlich (siehe 3.3.5).

### Ag-AHF2.1

Abb. 61 zeigt die IR-Differenzspektren der Ag-AHF2.1. Auch hier ist der Citronellalumsatz hoch, da die Bande bei  $1688\text{cm}^{-1}$  von geringer Intensität ist. Im C-H-Streckschwingungsbereich ( $3000\text{-}2700\text{cm}^{-1}$ ) sind die Bandenintensitäten bei Anwesenheit von Wasserstoff beim 0.1%Ag- und 1.0%Ag-AHF2.1 deutlich geringer als bei der wasserstofffreien Reaktion, was für eine stärkere Wechselwirkung der Produkte mit dem Katalysator spricht. Beim 0.5%Ag-AHF2.1 sind hingegen keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Reaktionen erkennbar. Die Ursachen hierfür bleiben unklar, da sich 0.5%Ag-AHF2.1 hinsichtlich seiner Reaktivität in der Flüssigphasenreaktion (siehe 4.2.2) und seiner Partikelmorphologie (siehe 3.1.7) gut in die Ag-AHF2.1-Serie einfügt.

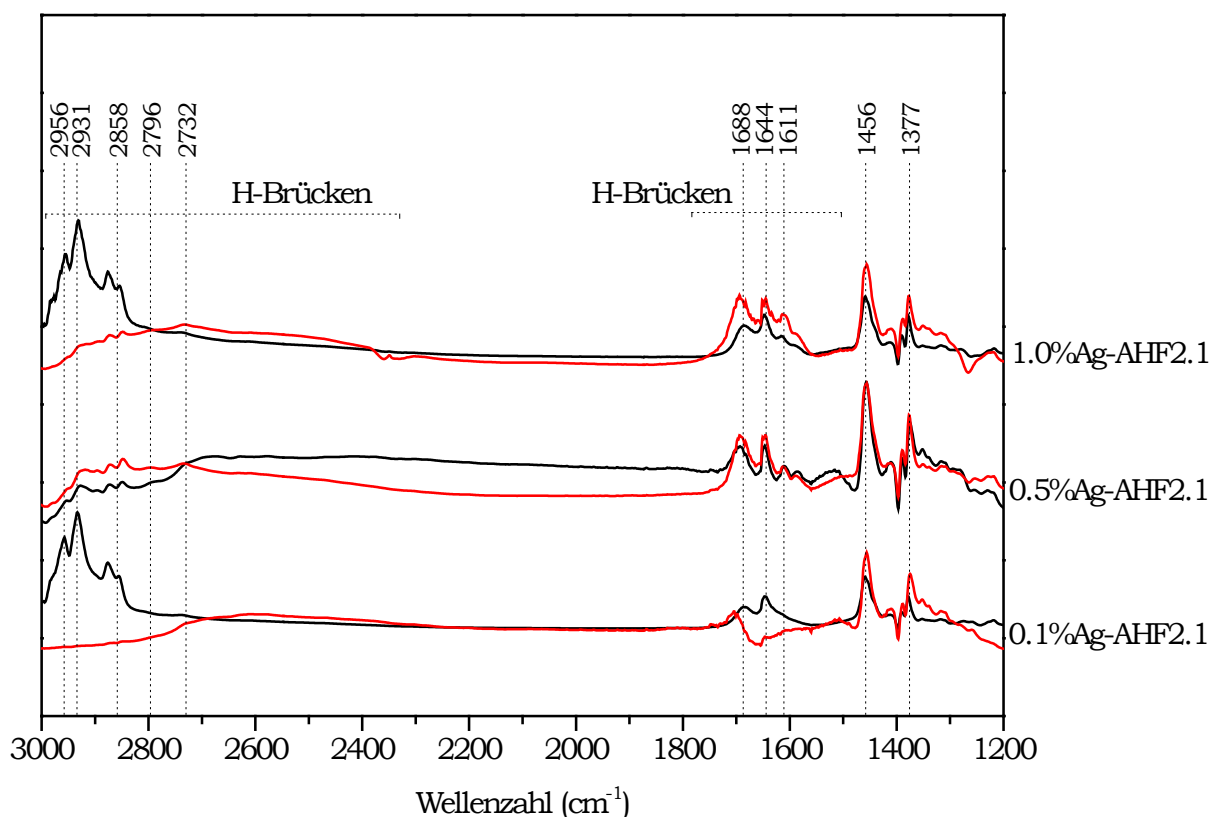


Abb. 61: IR-Differenzspektren der Ag-AHF2.1 mit Citronellal (schwarz) und Citronellal +  $\text{H}_2$  (rot) nach dreistündiger Reaktionszeit.

### Au-AHF2.1

Die IR-Differenzspektren der Au-AHF2.1 sind in Abb. 62 dargestellt. Auch hier ist die Intensität der Bande bei  $1688\text{cm}^{-1}$  eher gering, so dass von einem hohen Citronellalumsatz ausgegangen werden kann. Beim 0.5%Au- und 1.0%Au-AHF2.1 sind keine signifikanten Unterschiede zwischen der wasserstofffreien und der wasserstoffhaltigen Reaktion erkennbar. Beim 0.1%Au-AHF2.1 verstärkt sich hingegen das Untergrundsignal in den beiden H-Brückenbereichen bei Anwesenheit von Wasserstoff deutlich. Demnach treten mögliche H-*Spillover*-Effekte im 0.1%Au-AHF2.1 auf. Damit müsste das 0.1%Au-AHF2.1 den molekularen Wasserstoff aktivieren und dieser wiederum die aciden Zentren blockieren. Die Ergebnisse der Flüssigphasenreaktion deuten auf eine Blockade der aciden Zentren hin, allerdings ist 0.1%Au-AHF2.1 in dieser Reaktion hydrogenierungsinaktiv, so dass die Aktivierung von Wasserstoff nicht eindeutig nachgewiesen werden kann. Möglicherweise liefert die Hydrogenierung von Citral weitere Informationen (siehe 4.3).

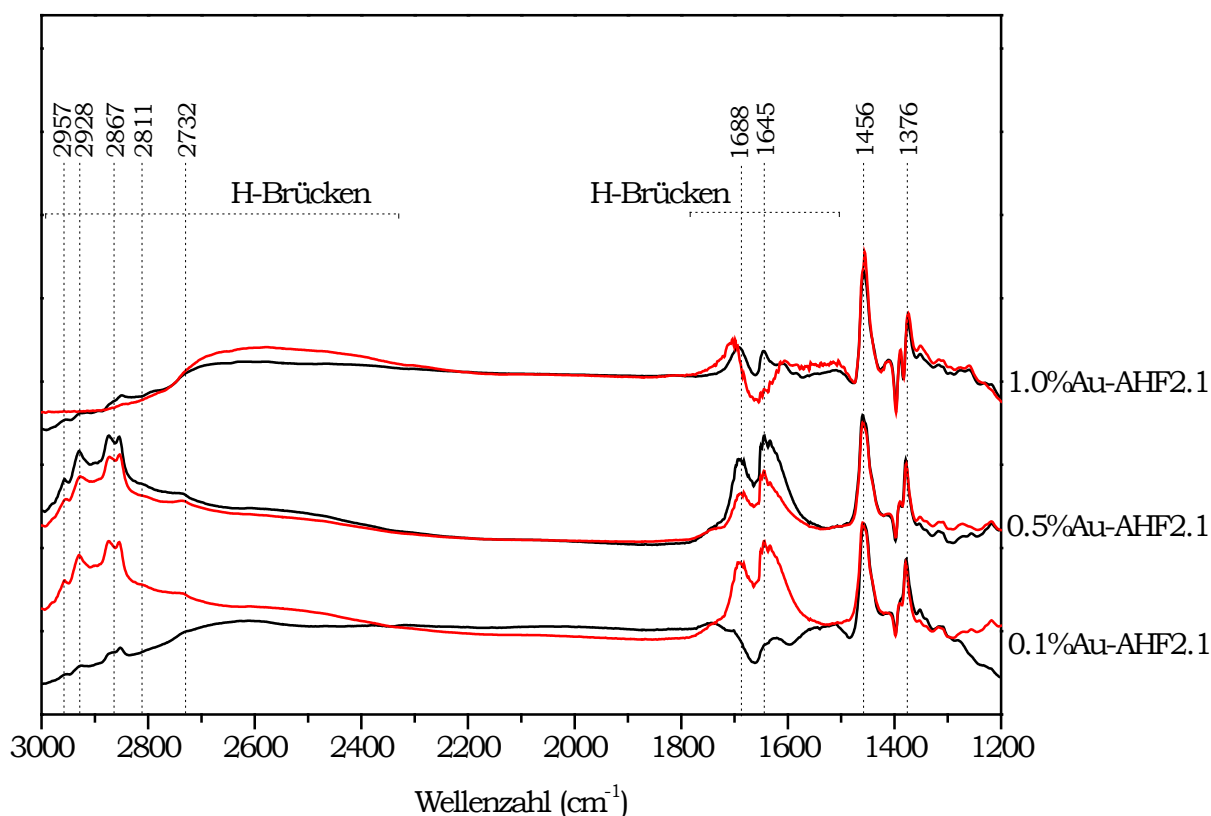


Abb. 62: IR-Differenzspektren der Au-AHF2.1 mit Citronellal (schwarz) und Citronellal +  $\text{H}_2$  (rot) nach dreistündiger Reaktionszeit.

### 4.3 Edelmetallbeladenes AHF2.1: Citral + H<sub>2</sub> (im Autoklaven)

In Zusammenarbeit mit Alina Negoii aus der Arbeitsgruppe von Simona Coman (*University of Bucharest*, Rumänien) wurden die edelmetallbeladenen AHF2.1 auch als Katalysatoren für die Umsetzung von Citral unter Wasserstoffatmosphäre getestet. Im Idealfall würden in einer dreistufigen Reaktionskaskade Menthole gebildet werden (siehe 2.3.4). Zudem ist, neben den aus Citronellal entstehenden Nebenprodukten (3,7-Dimethyloctanal, 3,7-Dimethyloctanol und Citronellol), die Bildung weiterer Nebenprodukte die aus der Hydrogenierung des Citrals herrühren (Nerol, Geraniol, 3,7-Dimethyloct-2-enal, 3,7-Dimethyloct-2-enol) möglich. Dies ist jedoch (erfreulicherweise) nicht der Fall, wenn die EM-AHF2.1 Citral umsetzen dann selektiv zu Citronellal. In Abb. 63 sind die Citralumsätze und die Selektivitäten zu den entstehenden Produkten der einzelnen Katalysatoren gezeigt. Die Ergebnisse werden im Folgenden im Vergleich mit den Resultaten, die mit Citronellal als Edukt erhalten wurden, diskutiert.

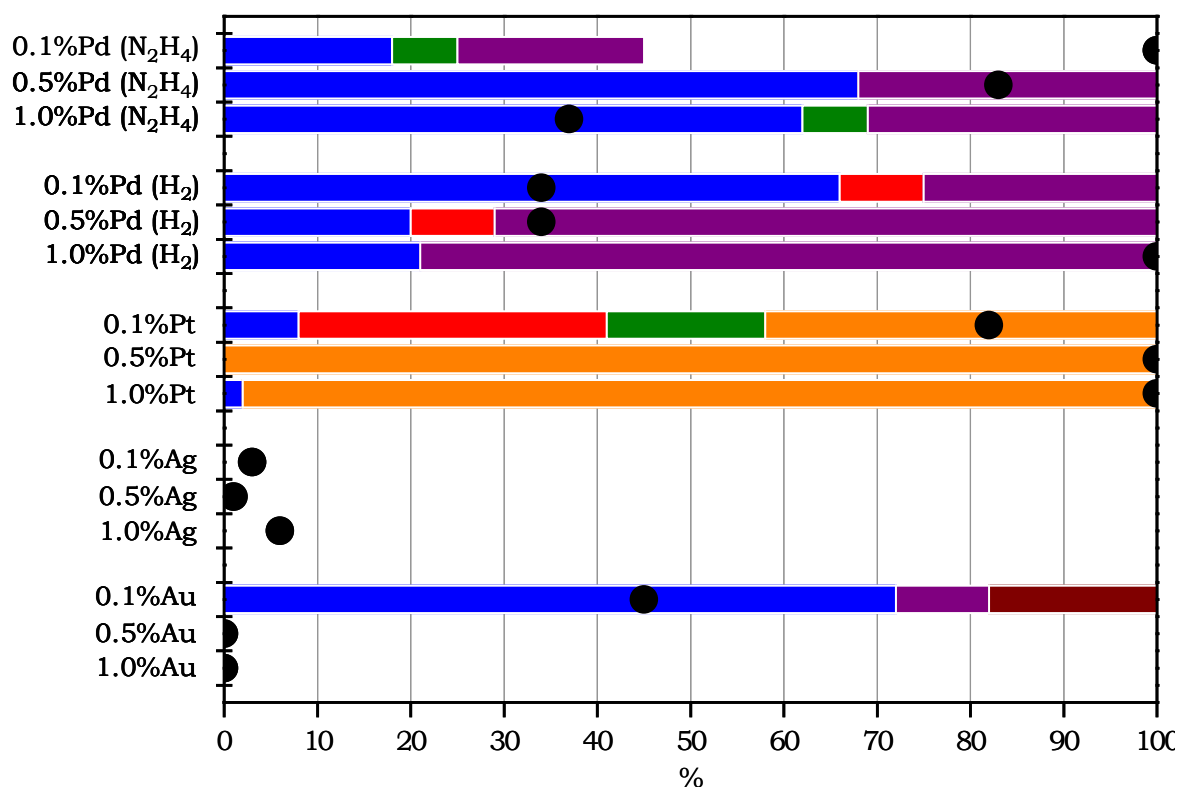


Abb. 63: Katalytische Reaktion von EM-AHF2.1 mit Citral und H<sub>2</sub>: Citralumsatz (schwarz), Selektivität zu Citronellal (blau), Isopulegolen (rot), Mentholen (grün), 3,7-Dimethyloctanal (violett), 3,7-Dimethyloctanol (braun) und Citronellol (orange)

### Pd-AHF2.1

Die Pd-AHF2.1 setzten das Citral zunächst selektiv zum Citronellal um, welches anschließend zum 3,7-Dimethyloctanal hydrogeniert wird. Auch beim Einsatz von Citronellal als Edukt (siehe 4.2.2) wurde hauptsächlich 3,7-Dimethyloctanal gebildet. Die Selektivität zu Isopulegolen und Mentholen ( $S < 10\%$ ) ist nur gering, könnte allerdings möglicherweise durch Verlängerung der Reaktionszeit erhöht werden, da noch viel unverbrauchtes Citronellal im System vorhanden ist. Insgesamt ist die Produktselektivität bei Verwendung von Citral oder Citronellal als Edukt vergleichbar.

### Pt-AHF2.1

Auch die Pt-AHF2.1 setzten Citral zunächst selektiv zum Citronellal um. Anders als bei den Pd-AHF2.1 wird auch das entstandene Citronellal nahezu vollständig umgesetzt. Die Selektivität zu Isopulegolen und Mentholen liegt beim 0.1%Pt-AHF2.1 bei 33% bzw. 17%. Die beiden höher konzentrierten Pt-AHF2.1 hydrogenieren das entstandene Citronellal selektiv zum Citronellol. Beim Einsatz von Citronellal als Edukt (siehe 4.2.2) war hingegen das 3,7-Dimethyloctanal das Hauptprodukt, Citronellol wurde nur vom 0.5%Pt-AHF2.1 in geringen Mengen gebildet. Damit ist die Produktselektivität beim Einsatz von Citral als Edukt signifikant verschieden von derjenigen, die beim Einsatz von Citronellal als Edukt erhalten wurde, obwohl das Citral selektiv zum Citronellal umgesetzt wird.

### Ag-AHF2.1

Die Ag-AHF2.1 sind nicht in der Lage, Citral zu hydrogenieren. Die Umsätze liegen deutlich unterhalb von 10%. Damit sind die Ag-AHF2.1 weder für die katalytische Hydrogenierung von Citral, noch von Citronellal oder Isopulegolen (siehe 4.2.2) geeignet.

### Au-AHF2.1

Einzig das 0.1%Au-AHF2.1 ist hydrogenierungsaktiv. Es setzt das Citral selektiv zum Citronellal um, welches partiell zu 3,7-Dimethyloctanal hydrogeniert und wiederum partiell zum 3,7-Dimethyloctanol umgesetzt wird. Genau wie beim Einsatz von Citronellal als Edukt ist AHF2.1 inaktiv, so dass keine Isopulegole und Menthole entstehen. Dass hier, beim Einsatz von Citral als Edukt, auch signifikante Mengen an Hydrogenierungsprodukten von Citronellal nachgewiesen wurden, liegt sehr wahrscheinlich an der deutlich längeren Reaktionszeit (24h statt 6h). Aufgrund der

Sonderstellung des 0.1%Au-AHF2.1 in der Au-Serie ist den Au-AHF2.1 im Diskussteil ein eigenes Kapitel gewidmet (siehe 5.4).

#### **4.4 Zusammenfassung**

Da die katalytischen Ergebnisse im nächsten Kapitel ausführlich diskutiert werden, wird an dieser Stelle auf eine detaillierte Zusammenfassung verzichtet. Es konnte gezeigt werden, dass es mittels der EM-AHF2.1 prinzipiell möglich ist, mehrstufige Reaktionen zu katalysieren, die sowohl Lewis- und Brønsted-saure als auch hydrogenierungsaktive Zentren erfordern.

Mit 0.5%Pd<sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>-AHF2.1 konnten Menthole mit einer Selektivität von 38% aus Citronellal erhalten werden. Ausgehend vom Citral konnten Menthole mit einer Selektivität von 17% mit dem 0.1%Pt-AHF2.1 dargestellt werden. Die relativ geringe Selektivität zu Mentholen ist zum einen auf die Natur des Edelmetalls (Pd, Pt), zum anderen auf H-*Spillover*-Effekte zurückzuführen, welche zur teilweisen Blockade der aciden Zentren führen. Die Ag- und Au-AHF2.1 sind bzgl. Citronellal als Edukt nahezu nicht hydrogenierungsaktiv. Citral wird vom 0.1%Au-AHF2.1 zu Citronellal hydrogeniert, allerdings sind die aciden Zentren unter den Reaktionsbedingungen inaktiv.

## 5 Diskussion: Zusammenhang zwischen Eigenschaften und katalytischem Verhalten der Katalysatoren

### 5.1 Isomerisierung von Citronellal: Acidität der AHF

Die unterschiedliche Reaktivität der drei AHF bei der Isomerisierung von Citronellal zu Isopulegolen soll hier anhand der aciden Eigenschaften diskutiert werden (Tab. 25). Erwartungsgemäß ist AHF3.0 aufgrund seiner fehlenden sauren Zentren nicht in der Lage, Citronellal zu Isopulegolen zu isomerisieren. Die beiden aciden Katalysatoren AHF2.1 und AHF1.1 sind hingegen reaktiv. Da der Citronellalumsatz und die Selektivität zu Isopulegolen des AHF2.1 deutlich besser sind als beim AHF1.1, besitzt AHF2.1 offenbar die geeigneteren aciden Eigenschaften. Ob dabei entweder die stärkeren Lewis- oder Brønsted-sauren Zentren, oder die erhöhte Stärke beider Zentrenarten ausschlaggebend sind, kann aus den hier erhaltenen Ergebnissen nicht abgeleitet werden. Laut Chuah *et al.* [25] sind starke Lewis- in Kombination mit schwachen Brønsted-sauren Zentren optimal. Allerdings ist die Einteilung in „starke“ und „schwache“ Zentren zu ungenau, um direkte Vergleiche zuzulassen. So können die hier als „mittelstark“ klassifizierten Brønsted-sauren Zentren genauso gut als „schwach“ klassifiziert werden. Demnach besitzt AHF2.1 auch nach den Erfahrungen von Chuah *et al.* die für die Isomerisierung von Citronellal bestmögliche Zentrenzusammensetzung.

Tab. 25: Vergleich: Acidität der AHF mit Ergebnissen der Citronellalisomerisierung

	Acidität		Citronellal → Isopulegole	
	Lewissaure Zentren	Brønstedsaure Zentren	C <sub>Citronellal</sub>	S <sub>Isopulegole</sub>
<b>AHF3.0</b>	keine	keine	17%	---
<b>AHF2.1</b>	starke ≈ schwache	mittelstarke	90%	93%
<b>AHF1.1</b>	starke << schwache	schwache	13%	79%

## 5.2 Citronellal + H<sub>2</sub>: Natur, Konzentration und Morphologie der Edelmetalle

### 5.2.1 H<sub>2</sub>-Aktivierung

Wie in Kapitel 4.2.2 dargelegt führt die Aktivierung von Wasserstoff an Pd<sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>-AHF2.1 und Pt-AHF2.1 zur teilweisen Blockade der sauren Zentren des AHF2.1. Dieser Effekt ist schon lange bekannt und wird durch H-*Spillover*-Effekte erklärt: Durch Übertragung (*spillover*) des an das Edelmetall dissoziativ adsorbierten Wasserstoffs auf den aciden Träger sorbiert der Wasserstoff an Lewis-saure Zentren, so dass diese zu Brønsted-sauren Zentren werden [81]. Aufgrund der verminderten Anzahl an Lewis-sauren Zentren ist die Isomerisierung des Citronellals zu Isopulegolen nur noch eingeschränkt möglich, wodurch sowohl der Citronellalumsatz als auch die Selektivität zu Isopulegolen und Mentholen verringert wird. Auch die Ergebnisse der IR-Untersuchung mit Citronellal deuten auf H-*Spillover*-Effekte hin. Interessanterweise tritt dieser *Spillover*-Effekt beim Pd<sub>H<sub>2</sub></sub>-AHF2.1 nicht merklich in Erscheinung. Im Vergleich zum Pd<sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>-AHF2.1 ist die Partikelgröße des Pd<sub>H<sub>2</sub></sub>-AHF2.1 fast doppelt so groß und die Gesamthydrogenierungsselektivität geringer. Demnach ist die Aktivierung von H<sub>2</sub> aufgrund des Oberflächeneffektes<sup>4</sup> an Pd<sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>-AHF2.1 gegenüber Pd<sub>H<sub>2</sub></sub>-AHF2.1 begünstigt und die Übertragung von H<sub>ads</sub> auf den Träger vereinfacht. Folglich ist das Auftreten des *Spillover*-Effektes bei Pd<sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>-AHF2.1 auf die geringe Pd-Partikelgröße zurückzuführen.

Die Aktivierung von H<sub>2</sub> ist an den Ag-AHF2.1 offenbar nicht möglich. Die Hydrogenierungsaktivität ist vernachlässigbar und *Spillover*-Effekte wurden nicht beobachtet. Wahrscheinlich ist die Ag-Partikelgröße mit ~20nm zu hoch, da typische hydrogenierungsaktive geträgerte Ag-Katalysatoren Partikelgrößen von unter 10nm aufweisen [11,46]. Bei den Au-AHF2.1 ist der Sachverhalt sehr komplex, weshalb den Au-Katalysatoren ein eigenes Kapitel (5.4) gewidmet wird.

### 5.2.2 Hydrogenierungsselektivitäten der Pd- und Pt-AHF2.1

Die beiden Pd-AHF2.1-Serien zeigen bzgl. der Hydrogenierungsselektivitäten einen sehr ähnlichen Verlauf (Tab. 26). Die Pd<sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>-AHF2.1-Serie zeigt zwar insgesamt höhere Gesamthydrogenierungsselektivitäten, doch die konzentrationsabhängigen

<sup>4</sup> Oberflächeneffekt: Das Verhältnis der Anzahl der Atome an der Oberfläche zur Anzahl der Atome im Bulk erhöht sich mit sinkender Partikelgröße drastisch.

Tendenzen sind gleich. So steigt die Gesamthydrogenierungsselektivität mit steigender Pd-Konzentration an. Zwar ist bei allen Pd-AHF2.1 das 3,7-Dimethyloctanal, welches durch Hydrogenierung der C=C-Doppelbindung des Citronellals entsteht, das Hauptprodukt, trotzdem ist die Selektivitätsverteilung zu einzelnen Hydrogenierungsprodukten bei den einzelnen Pd-Konzentrationen verschieden. Allen gemeinsam ist, dass die Carbonylgruppe (Citronellal, 3,7-Dimethyloctanal) nicht hydrogeniert wird, sondern nur die C=C-Doppelbindung von Citronellal oder Isopulegolen. Diese hohe Selektivität bzgl. der Hydrogenierung der C=C-Bindung ist typisch für Palladium (siehe 2.4). Bei der Interpretation der Selektivität zu 3,7-Dimethyloctanal und Mentholen muss beachtet werden, dass 3,7-Dimethyloctanal direkt aus dem Edukt (Citronellal), Menthole hingegen aus einem Zwischenprodukt (Isopulegole) gebildet werden. Bei hoher Pd-Konzentration und damit verbundener hoher Gesamthydrogenierungsselektivität ist deshalb allein aus kinetischen Gründen die Bildung des 3,7-Dimethyloctanals gegenüber Mentholen bevorzugt (1.0%Pd-AHF2.1). Ist die Pd-Konzentration, und damit auch die Gesamthydrogenierungsselektivität, niedriger so bleibt ausreichend Zeit, das Citronellal durch AHF2.1 partiell zu Isopulegolen umzusetzen. Deshalb werden bei den 0.5%Pd- und 0.1%Pd-AHF2.1 im Verhältnis zum 3,7-Dimethyloctanal deutlich mehr Menthole gebildet als beim 1.0%Pd-AHF2.1. Inwiefern die Hydrogenierungsselektivität der Pd-AHF2.1 von der Morphologie der Pd-Partikel abhängt ist kaum analysierbar, da mit einer Änderung der Pd-Morphologie auch eine Änderung der Pd-Konzentration einhergeht. Zudem findet mit zunehmender Pd-Konzentration kein klassisches Partikelwachstum statt sondern es erfolgt Agglomeration kleiner Primärpartikel. Dadurch müsste analysiert werden, ob die Hydrogenierungsselektivität an Primärpartikeln verschieden von derjenigen an Agglomeraten ist. Dies ist jedoch nicht möglich, da die Bildung von Agglomeraten von der Pd-Konzentration abhängt.

Bei den Pt-AHF2.1 erhöht sich die Gesamthydrogenierungsselektivität ebenfalls mit der Pt-Konzentration (Tab. 26). Die Selektivität zu einzelnen Hydrogenierungsprodukten ist hingegen auch nachweisbar von der Partikelmorphologie abhängig. Sind nur Pt-Agglomerate vorhanden (1.0%Pt-AHF2.1), so wird fast ausschließlich 3,7-Dimethyloctanal gebildet. Dass kaum Menthole gebildet werden, ist auf die verhältnismäßig hohe Pt-Konzentration zurückzuführen: Bevor das Citronellal zu Isopulegolen umgesetzt werden kann, ist es bereits zu 3,7-Dimethyloctanal hydrogeniert worden. Sind hingegen verschiedene Primärpartikel (<2nm und 5-15nm) vorhanden, wie im 0.5%Pt-AHF2.1, ist zwar auch 3,7-Dimethyloctanal das Hauptprodukt, jedoch wird die sehr stabile Carbonylgruppe in signifikanten Mengen hyd-



rogeniert (3,7-Dimethyloctanol, Citronellol). 0.5%Pt-AHF2.1 ist von den untersuchten Katalysatoren der einzige, der in diesem System die Citronellal-Carbonylgruppe hydrogenieren kann und nur hier sind Pt-Primärpartikel mit einer Größe von 5-15nm nachgewiesen worden. 5-15nm große Pt-Primärpartikel haben demnach die optimale Größe, um die C=O-Gruppe zu aktivieren. Auch im 0.1%Pt-AHF2.1 sind ausschließlich Primärpartikel vorhanden, diese sind jedoch alle <2nm. Zudem ist die EM-Konzentration sehr viel niedriger, und damit auch die Hydrogenierungsgeschwindigkeit im Vergleich zum 0.5%Pt-AHF2.1. Dadurch wird in der gleichen Zeitspanne vom 0.1%Pt-AHF2.1 mehr Citronellal zum Isopulegol umgesetzt als beim 0.5%Pt-AHF2.1. Deshalb ist die Selektivität zu Mentholen beim 0.1%Pt-AHF2.1 deutlich höher als beim 0.5%Pt-AHF2.1. Da genau wie beim 1.0%Pt-AHF2.1 die Carbonylgruppe nicht hydrogeniert wird, sind derart kleine Primärpartikel wohl ebenso wie die Pt-Agglomerate im 1.0%Pt-AHF2.1 nicht geeignet, um die C=O-Gruppe zu aktivieren. Die hier beobachtete Hydrogenierungsselektivität für Pt ist typisch: unter bestimmten Bedingungen ist Pt in der Lage die thermodynamisch ungünstigere Hydrogenierung der C=O-Gruppe zu katalysieren (siehe 2.4).

Tab. 26: Vergleich: EM-Eigenschaften mit Hydrogenierungsselektivitäten (Dmal: 3,7-Dimethyloctanal, Dmol: 3,7-Dimethyloctanol, Citol: Citronellol)

	EM-Eigenschaften			Selektivitäten in %			
	EM-Morphologie	mittlere EM-Partikelgröße	SH <sub>2</sub> -Produkte	S <sub>Menthole</sub>	S <sub>Dmal</sub>	S <sub>Dmol</sub>	S <sub>Citol</sub>
<b>1.0%Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1</b>	Agglomerate (5-35nm)	12nm	97	1	95	1	0
<b>0.5% Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1</b>	Primärpartikel (<5nm) Agglomerate (5-35nm)	13nm	85	38	46	1	0
<b>0.1% Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1</b>	Primärpartikel (<5nm)	---	17	2	15	0	0
<b>1.0%Pd<sub>H2</sub>-AHF2.1</b>	Agglomerate (5-35nm)	23nm	65	9	55	1	0
<b>0.5%Pd<sub>H2</sub>-AHF2.1</b>	Primärpartikel (<5nm) Agglomerate (5-35nm)	18nm	55	20	34	1	0
<b>0.1%Pd<sub>H2</sub>-AHF2.1</b>	Primärpartikel (<5nm)	---	34	16	17	1	0
<b>1.0%Pt-AHF2.1</b>	Agglomerate (15-50nm)	23nm	83	3	79	1	0
<b>0.5%Pt-AHF2.1</b>	Primärpartikel (<2nm und 5-15nm)	---	77	2	49	22	4
<b>0.1%Pt-AHF2.1</b>	Primärpartikel (<2nm)	---	26	18	7	1	0

Insgesamt wurde festgestellt, dass die Gesamthydrogenierungsselektivität der Katalysatoren von der Natur des Edelmetalls und dessen Konzentration abhängig ist. Die Produktverteilung wird hingegen durch deutlich mehr Aspekte beeinflusst: Natur des Edelmetalls, dessen Konzentration und Morphologie, sowie kinetische Aspekte des Reaktionssystems. Dadurch ist es nahezu unmöglich, die resultierende

Produktverteilung der Hydrogenierungsprodukte von unbekannten Katalysatoren vorherzusagen. Die Pd-AHF2.1 zeigten sich selektiv bzgl. der Hydrogenierung der C=C-Doppelbindung (Citronellal, Isopulegole), die Carbonylgruppe (Citronellal, 3,7-Dimethyloctanal) wird hingegen nicht angegriffen. Durch die Pt-AHF2.1 wird ebenfalls hauptsächlich die C=C-Bindung hydrogeniert, je nach Partikelmorphologie kann jedoch auch die Carbonylgruppe (Citronellal, 3,7-Dimethyloctanal) hydrogeniert werden.

### **5.3 Citral + H<sub>2</sub>: Hydrogenierungsselektivität der Pd- und Pt-AHF2.1**

Sowohl die Pd- als auch die Pt-AHF2.1 setzen das Citral im ersten Schritt selektiv zum Citronellal um. Die ungesättigten Alkohole Nerol und Geraniol wurden nicht nachgewiesen. Demnach wird von den Pd- und Pt-AHF2.1 die thermodynamisch begünstigte Hydrogenierung der  $\alpha,\beta$ - C=C-Bindung katalysiert. Die Pd-AHF2.1 setzen das Citronellal dann hauptsächlich weiter zum 3,7-Dimethyloctanal um, wobei kaum Bildung von Isopulegolen und Mentholen beobachtet wird. Insgesamt ist die Produktverteilung mit derjenigen von Citronellal als Edukt vergleichbar. Im Gegensatz dazu hydrogenieren die Pt-AHF2.1 das Citronellal weiter zum Citronellol. Dies ist überraschend da ausgehend vom Citronellal als Edukt auch mit den Pt-AHF2.1 das 3,7-Dimethyloctanal das Hauptprodukt war. Damit stellt sich die Frage, warum die Pt-AHF2.1 beim Einsatz von Citronellal als Edukt die C=C-Doppelbindung des Citronellals hydrogenieren und damit 3,7-Dimethyloctanal gebildet wird, bei Verwendung von Citral als Edukt hingegen die C=O-Gruppe des Citronellals angegriffen wird und somit Citronellol entsteht? Wahrscheinlich ist bei Verwendung von Citral als Edukt das Citronellal durch die vorherige Hydrogenierung der C=C-Bindung des Citrals anders adsorbiert als beim Einsatz von Citronellal als Edukt. Möglicherweise ist das Citronellalzwischenprodukt bereits über die Carbonylgruppe adsorbiert, so dass deren Hydrogenierung kinetisch begünstigt ist. Bei der Adsorption von Citronellal als Edukt hingegen ist die Reaktion thermodynamisch gesteuert, weshalb die Adsorption an der C=C-Doppelbindung begünstigt ist und 3,7-Dimethyloctanal gebildet wird.

### **5.4 Spezialfall Au-AHF2.1**

Die katalytischen Ergebnisse mit den Au-AHF2.1 sind für alle drei untersuchten Systeme in Tab. 27 zusammengefasst. Mit Hilfe der (wasserstofffreien) Isomerisie-

rungsreaktion von Citronellal zu Isopulegolen (Kapitel 4.2.1) wurde gezeigt, dass AHF2.1 unabhängig von der Au-Beladung die notwendigen aciden Zentren zur Darstellung von Isopulegolen besitzt ( $C_{\text{Citronellal}} \sim 90\%$ ,  $S_{\text{Isopulegole}} \sim 90\%$ ). Wird die gleiche Reaktion unter Wasserstoffatmosphäre durchgeführt (Kapitel 4.2.2), sinken der Citronellalumsatz und die Selektivität zu Isopulegolen beim 0.1%Au-AHF2.1 dramatisch auf  $<10\%$ , steigen jedoch beim 0.5%Au-AHF2.1 allmählich an, um beim 1.0%Au-AHF2.1 wieder ihre ursprüngliche Werte zu erreichen. Menthole und Hydrogenierungsprodukte des Citronellals werden unter diesen Bedingungen kaum gebildet. Die Resultate legen nahe, dass Au-Spezies indirekt für die Blockade der aciden Zentren verantwortlich sind. Auch hier müssten, genau wie beim Pd und Pt, H-*Spillover*-Effekte durch adsorbierten Wasserstoff ursächlich für die Blockade der aciden Zentren sein. Die Ergebnisse der IR-Untersuchungen mit Citronellal deuten ebenfalls daraufhin. Gegen die Anwesenheit von aktiviertem bzw. adsorbiertem Wasserstoff spricht hingegen zunächst die äußerst geringe Ausbeute an Hydrogenierungsprodukten. Um diese Problematik zu verifizieren wurde ein nicht reduzierter 0.1%Au(III)-AHF2.1-Katalysator dargestellt und im wasserstofffreien und wasserstoffhaltigen Citronellal-System getestet. Interessanterweise sind der Citronellalumsatz und die Selektivität zu Isopulegolen in beiden Systemen nahezu identisch. Damit ist Au(III) nachweislich nicht für die Blockade der aciden Zentren verantwortlich. Einen weiteren Hinweis liefern die TEM-Ergebnisse: Während im 1.0%Au- und 0.5%Au-AHF2.1 zahlreiche Au-Partikel gefunden wurden, waren beim 0.1%Au-AHF2.1 nur vereinzelt, d.h. deutlich weniger als ein Zehntel der Anzahl von 1.0%Au-AHF2.1, Au-Partikel nachweisbar. Dies legt den Schluss nahe, dass im 0.1%Au-AHF2.1, im Gegensatz zum 1.0%Au-AHF2.1, ein Großteil des Goldes nicht als Au(0) vorliegt. Demnach müssten partiell reduzierte Au( $0 < x < \text{III}$ )-Spezies für die Blockade der aciden Zentren verantwortlich sein. Da Au(II) sehr instabil ist, ist Au(I) die wahrscheinlichste Spezies. Bislang fehlt allerdings immer noch der Nachweis, dass molekularer Wasserstoff an 0.1%Au-AHF2.1 aktiviert wird und durch H-*Spillover*-Effekte die aciden Zentren blockiert. Diesen liefert uns die Reaktion von Citral mit 0.1%Au-AHF2.1: Citronellal wird mit einer Selektivität von 72% gebildet, Hydrogenierungsprodukte des Citronellals sind ebenfalls nachweisbar, Isopulegole und Menthole hingegen nicht und die anderen beiden Au-AHF2.1 sind komplett inaktiv. Schlussendlich kann gefolgert werden, dass partiell reduzierte Au-Spezies (wahrscheinlich Au(I)) in der Lage sind, molekularen Wasserstoff zu aktivieren, welcher durch H-*Spillover*-Effekte die aciden Zentren des AHF2.1 blockiert.

Tab. 27: Zusammenfassung der Katalyseergebnisse der Au-AHF2.1

Reaktionssystem	Katalysator	C <sub>Edukt</sub>	S <sub>Citronellal</sub>	S <sub>Isopulegole + S<sub>Menthole</sub></sub>	S <sub>H2-Produkte</sub>
<b>Citronellal</b> <b>80°C, 6h</b>	0.1%Au(III)-AHF2.1	81%	---	90%	---
	0.1%Au-AHF2.1	90%	---	93%	---
	0.5%Au-AHF2.1	91%	---	93%	---
	1.0%Au-AHF2.1	92%	---	87%	---
<b>Citronellal +</b> <b>10bar H<sub>2</sub></b> <b>80°C, 6h</b>	0.1%Au(III)-AHF2.1	82%	---	86%	1%
	0.1%Au-AHF2.1	5%	---	1%	1%
	0.5%Au-AHF2.1	33%	---	69%	4%
	1.0%Au-AHF2.1	94%	---	86%	2%
<b>Citral +</b> <b>10atm H<sub>2</sub></b> <b>100°C, 24h</b>	0.1%Au-AHF2.1	0%	---	---	---
	0.5%Au-AHF2.1	0%	---	---	---
	1.0%Au-AHF2.1	45%	72%	---	28%

Dass Citral von 0.1%Au-AHF2.1 ausschließlich in Citronellal und dessen Hydrogenierungsprodukte, hingegen nicht zu den ungesättigten Alkoholen Nerol und Geraniol umgesetzt wird, lässt sich anhand der Partikelmorphologie erklären: An vielfach verzwilligten Au-Partikeln wird erfahrungsgemäß die C=C-Doppelbindung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen aktiviert, und nicht die Carbonylgruppe [11] .

Hinweise auf Au(I) als wasserstoffaktivierende Spezies lassen sich auch in der Literatur finden (Kapitel 2.4.3): Vermutlich erfolgt die H<sub>2</sub>-Aktivierung an sehr kleinen, flachen Au-Clustern oder atomar gelöstem („feste Lösung“) Gold, welches zusätzlich zur nachweisbaren Goldpartikelphase vorhanden ist. Zudem wird vermutet, dass die H<sub>2</sub>-Aktivierung nicht direkt an Au(0) stattfindet, sondern über als Peroxospezies gebundenen Sauerstoff [49]

Die Ergebnisse von Negoj *et al.* [36] (Arbeitsgruppen Kemnitz um Coman, siehe auch Kapitel 2.3.3) an Au/MgF<sub>2</sub> Katalysatoren zur Darstellung von Mentholen aus Citronellal legten eine Beteiligung von Au(I) an der Hydrogenierung als Cokatalysator nahe, während Au(III) als wasserstoffaktivierende Spezies angenommen wurde. Allerdings wurde nicht publiziert wie sich ein nichtreduzierter Au(III)-Katalysator verhält. Die hier erzielten Ergebnisse zeigen hingegen deutlich, dass Au(III) nicht die wasserstoffaktivierende Spezies sein kann. Unter der Annahme, dass tatsächlich Au(I) die wasserstoffaktivierende Spezies ist, wird folgender Reaktionsmechanis-

mus für die Hydrogenierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen vorgeschlagen (Abb. 64):

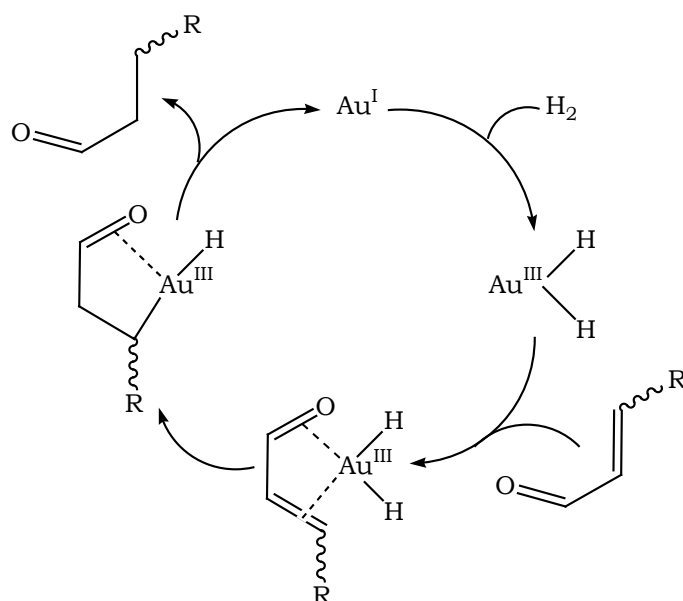


Abb. 64: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus zur Hydrogenierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen an  $\text{Au(I)}$

Ob letztlich die C=C-Bindung oder die Carbonyl-Gruppe hydrogeniert wird, ist dabei hauptsächlich von der Partikelmorphologie der Au-Partikel abhängig, an die das Edukt adsorbiert wird, und damit als unabhängig vom Hydrogenierungsprozess selbst zu betrachten.

Ein alternativer Reaktionsmechanismus wird in Abb. 65 vorgeschlagen. Dieser beinhaltet die Aktivierung des Wasserstoffs an  $\text{Au(I)}$  gebundene Peroxospezies, wie in [49] diskutiert. Auch hier ist die letztendliche Hydrogenierungsselektivität von der Au-Partikelmorphologie abhängig und damit unabhängig vom Hydrogenierungsprozess selbst zu betrachten.

Der wesentliche Unterschied in den beiden Reaktionsmechanismen besteht darin, dass bei der ersten Variante  $\text{Au(I)}$  zu  $\text{Au(III)}$  oxidiert (oxidative Addition von  $\text{H}_2$ ), bei der zweiten Variante hingegen  $\text{Au(I)}$  zu  $\text{Au(0)}$  reduziert wird. Da die Aktivierung von Wasserstoff nur an kleinen Goldclustern ( $\text{Au(0)}$ ) möglich ist und diese relativ leicht durch Sauerstoff zu  $\text{Au(I)}$  oxidiert werden können [49], scheint der zweite vorgeschlagene Reaktionsmechanismus realistischer zu sein.

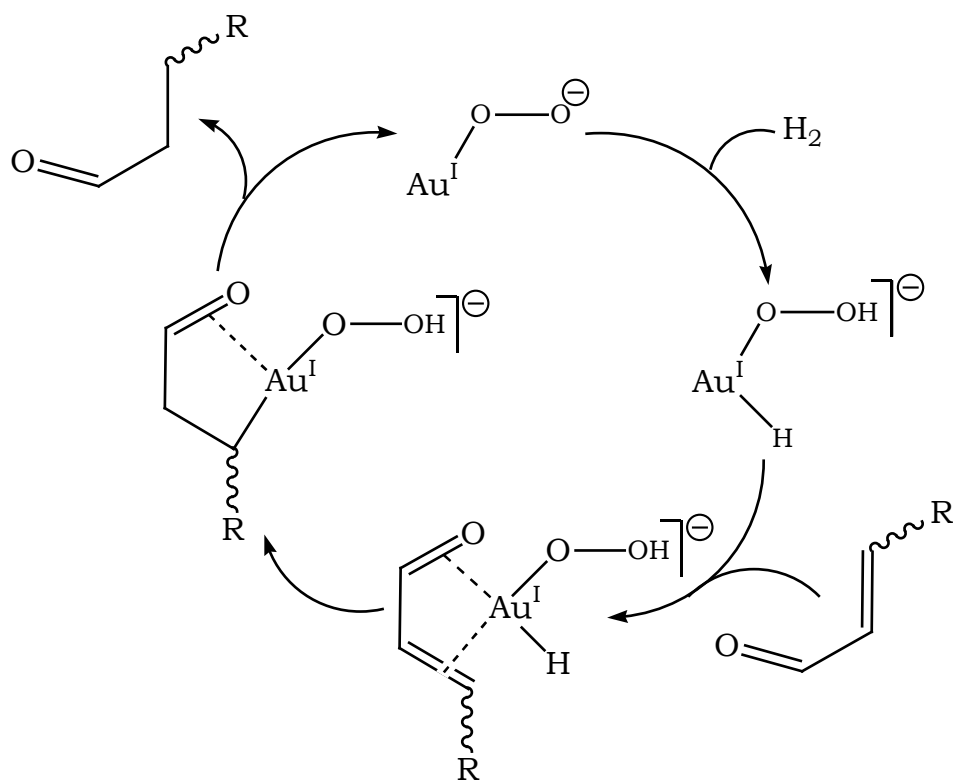


Abb. 65: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus zur Hydrogenierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen an  $\text{Au}(\text{I})-\text{O}_2$

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Promotionsarbeit wurde eine Sol-Gel-basierte Syntheseroute zu edelmetallbeladenen Metallfluoriden entwickelt. Dazu wurde die für Aluminiumhydroxidfluoride bereits in ähnlicher Form bekannte Sol-Gel-Syntheseroute erweitert. Die für den Erhalt von geträgerten Edelmetallen bekannte Methode der reduktiven Ablagerungspräzipitation wurde mit der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese kombiniert. Die katalytisch wichtigen Lewis- und Brønsted-sauren Zentren der Aluminiumhydroxidfluoride bleiben während der Synthese erhalten, da die Reduktion des Edelmetalls bei niedriger Temperatur in der flüssigen Sol-Phase erfolgt. Dadurch steht nun erstmals eine breit anwendbare Syntheseroute zur Darstellung edelmetallbeladener (Pd, Pt, Ag und Au) Sol-Gel basierter Metallfluoride als multifunktionelle Katalysatoren zur Verfügung.

Die erhaltenen Katalysatoren wurden ausführlich hinsichtlich ihrer Bulk- und Oberflächeneigenschaften charakterisiert (Thermo- und Elementaranalyse, Festkörper-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie mit Pyridin und Acetonitril, Röntgenpulverdiffraktometrie, spezifische Oberfläche und Porosität, Transmissions-elektronenmikroskopie,  $H_2$ -Chemisorption, XPS, XANES). Diese intensive Charakterisierung diente als Grundlage, um mögliche Zusammenhänge zwischen katalytischer Performance der Xerogele und deren Eigenschaften aufzuzeigen.

Es wurden zahlreiche katalytische Testreaktionen durchgeführt, um sowohl die Reaktivität der aciden Zentren (Isomerisierung von Citronellal zu Isopulegolen) als auch die Hydrogenierungsaktivität der Edelmetalle (Citronellal +  $H_2$ , Citral +  $H_2$ ) nachzuweisen. Von den dargestellten AHF erwies sich AHF2.1 als bestens geeignet um die Isomerisierung von Citronellal zu Isopulegolen zu katalysieren. Dessen Kombination aus starken Lewis- und mittelstarken Brønsted-sauren Zentren erwies sich als optimal. Die nanostrukturierte Edelmetalle enthaltenden Pd- und Pt-AHF2.1 erwiesen sich als äußerst hydrogenierungsselektiv beim Umsatz von Citronellal oder Citral unter Wasserstoffatmosphäre. Dabei hydrogenierten die Pd-AHF2.1 selektiv die C=C-Doppelbindungen der verschiedenen Substrate, während die Pt-AHF2.1 neben der C=C-Doppelbindung auch die Hydrogenierung der Carbonylgruppe katalysierte. Diese Selektivitätsverteilung ist typisch für Palladium und Platin. Ebenso konnte gezeigt werden, dass die mehrstufige Synthese von Mentholen in einem Eintopfverfahren aus Citronellal (zwei Stufen) oder Citral (drei Stufen) mit Hilfe palladium- oder platinbeladener AHF2.1 möglich ist. Allerdings leidet die

Selektivität zu Mentholen unter der durch H-*Spillover*-Effekte verursachten teilweisen Blockade der aciden Zentren des AHF2.1 und der kinetischen Bevorzugung der Citronellalhydrogenierung gegenüber der Isopulegolhydrogenierung (vorgelagertes Gleichgewicht). Die dargestellten Ag-AHF2.1 sind nicht in der Lage, molekularen Wasserstoff zu aktivieren, da die Syntheseroute relativ große Ag-Partikeln (~20nm) liefert. Anhand der Au-AHF2.1 konnte gezeigt werden, dass weder Au(0) noch Au(III) in der Lage ist, molekularen Wasserstoff zu aktivieren. Als wasserstoffaktivierende Spezies wird Au(I) vermutet und es wurden zwei mögliche Reaktionsmechanismen für die Hydrogenierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen vorgeschlagen.

Insgesamt konnten im Rahmen dieser Arbeit sowohl eine neue Syntheseroute für multifunktionelle Katalysatoren (Synthese edelmetallbeladene Metallfluoride) erarbeitet, wie auch grundlegende Einsichten zu deren katalytischer Funktionsweise erhalten werden.

Zukünftige Forschungsprojekte können nun auf die neue Syntheseroute zurückgreifen, um weitere edelmetallbeladene Metallfluoride darzustellen. Mit  $\text{MgF}_2$  oder auch  $\text{AlF}_3$  als Trägermaterial sind edelmetallbeladene Lewis-säuren zugänglich. Unter Verwendung von basischem  $\text{BaF}_2$  als Trägermaterial könnten hydrogenierungsaktive und basische Zentren miteinander kombiniert werden. Als Alternative zu den AHF könnten auch hydroxylierte Eisenfluoride, die Lewis- und Brønsted-saure Zentren liefern, angestrebt werden. Diese vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten eröffnen neue Perspektiven in der Weiterentwicklung fluoridbasierter heterogener Katalysatoren. Zudem könnten die hier dargestellten Katalysatoren auch in anderen mehrstufigen Reaktionen, die die entsprechenden Reaktivitäten erfordern, getestet werden und für spezifische katalytische Problemstellungen möglicherweise echte Alternativen zu den etablierten Katalysatoren (v.a. edelmetallbeladenen Oxide und Zeolithe) bieten.



## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Synthesen

#### 7.1.1 Synthese der AHF

Typischerweise wurden 12.2g  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  in 250ml THF gelöst und unter kräftigem Rühren mit  $(3-x)\text{eq HF}$  und  $x \text{ eq H}_2\text{O}$  versetzt. Für das AHF3.0 wurde 12.1M isopropanolische HF-Lösung (wasserfrei,  $x=0$ , 14.8ml), für das AHF2.1 71%ige Flussäure (43.0M HF, 19.5M  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $x=2.1$ , 2.85ml) und für das AHF1.1 40%ige Flussäure (22.6M HF, 37.7M  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $x=1.1$ , 2.9ml) eingesetzt. Bei allen drei AHF entstanden gut rührbare Sole mit erhöhter Viskosität. Nach einer Alterungszeit von fünfzehn bis zwanzig Stunden wurden alle flüchtigen Bestandteile bei 40-80°C unter vermindertem Druck abdestilliert und anschließend das noch nasse Gel bei  $10^{-3}\text{mbar}$  und 80°C für 2h getrocknet. Die fertigen Xerogele (Auswaagen: AHF3.0 7.9g, AHF2.1 6.1g, AHF1.1 4.4g) wurden ggf. gemörsert, in dicht schließende Plastikgefäße überführt und über Silicagel gelagert.

#### 7.1.2 Synthese der EM-AHF2.1

Zunächst wurde, wie in 7.1.1 beschrieben, das AHF2.1-Sol dargestellt und fünfzehn bis zwanzig Stunden altern gelassen. Danach wurde die entsprechende Menge an gelöstem Edelmetall-Precursor zugefügt (Tab. 28). Die Reduktion des Edelmetalls erfolgte entweder durch durchleiten von molekularem Wasserstoff ( $\sim 1\text{ml/s}$ ) oder Zugabe von Hydrazin (1.0M in THF) im Überschuss (Tab. 28) für eine Stunde unter Rückflussbedingungen (Ölbad 80°C, ohne Aufheizzeit). Die erfolgreiche Reduktion konnte anhand der Farbänderung nachvollzogen werden (Pd, Pt: gelb zu schwarz, Au: farblos/weiß zu braun, Au: gelb zu rosa/violett). Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile bei 40-80°C unter vermindertem Druck abdestilliert und das noch nasse Gel bei  $10^{-3}\text{mbar}$  und 80°C für 2h getrocknet. Die fertigen Xerogele wurden ggf. gemörsert, in dicht schließende Plastikgefäße überführt und über Silicagel gelagert.

Tab. 28: Detaillierte Syntheseparameter der EM-AHF2.1

	<b>0.1mol%</b>	<b>0.5mol%</b>	<b>1.0mol%</b>
<b>Pd<sub>N2H4</sub>-AHF2.1</b>	14mg Pd(OAc) <sub>2</sub> in 10ml THF mit 0.1ml Hydrazin	67mg Pd(OAc) <sub>2</sub> in 10ml THF mit 0.3ml Hydrazin	135mg Pd(OAc) <sub>2</sub> in 10ml THF mit 0.6ml Hydrazin
<b>Pd<sub>H2</sub>-AHF2.1</b>	14mg Pd(OAc) <sub>2</sub> in 10ml THF mit Wasserstoff	67mg Pd(OAc) <sub>2</sub> in 10ml THF mit Wasserstoff	135mg Pd(OAc) <sub>2</sub> in 10ml THF mit Wasserstoff
<b>Pt-AHF2.1</b>	31mg H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> *6H <sub>2</sub> O in 10ml THF mit Wasserstoff	155mg H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> *6H <sub>2</sub> O in 15ml THF mit Wasserstoff	311mg H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> *6H <sub>2</sub> O in 20ml THF mit Wasserstoff
<b>Ag-AHF2.1</b>	10mg AgNO <sub>3</sub> in 5ml MeOH mit 0.1ml Hydrazin	51mg AgNO <sub>3</sub> in 10ml MeOH mit 0.15ml Hydrazin	102mg AgNO <sub>3</sub> in 10ml MeOH mit 0.3ml Hydrazin
<b>Au-AHF2.1</b>	24mg HAuCl <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O in 10ml THF mit 0.1ml Hydrazin	118mg HAuCl <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O in 10ml THF mit 0.45ml Hydrazin	236mg HAuCl <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O in 10ml THF mit 0.9ml Hydrazin

## 7.2 Analytische Methoden

### 7.2.1 Gaschromatographie (GC)

Die Analyse der Katalyseprodukte (Citronellal als Edukt) erfolgte mit einem Shimadzu GC-2010 Gaschromatograph unter Verwendung der GCsolution (Version 2.21.00) Software. Es wurde eine HP-1 Säule (100m x 0.250mm x 0.5µm) und Stickstoff als Trägergas verwendet. Die detaillierten Parameter des Chromatographieprogrammes sind Tab. 29 zu entnehmen.

Tab. 29: Parameter des verwendeten Gaschromatographieprogrammes

	<b>Parameter</b>
<b>Injektor</b>	300°C, Linear Velocity 18.3cm/s, Total Flow 190.8ml/min, Column Flow 0.93ml/min, Purge Flow 3.0ml/min, Split Ratio 200.0, Injektionsvolumen 0.1µl
<b>Temperaturprogramm</b>	120°C 50min, 270°C Heizrate 15°C/min, 270°C 5min, Gesamtlänge 65min
<b>Detektor (FID)</b>	350°C, Makeup Flow 30.0ml/min N <sub>2</sub> /Air, H <sub>2</sub> Flow 40.0ml/min, Air Flow 400ml/min

Zur Auswertung wurde die Methode des internen Standards verwendet. Als interner Standard diente Undecan. Die Empfindlichkeit des FID gegenüber den zu analysierenden Substanzen wurde, im Rahmen der benötigten Genauigkeit, als gleich angenommen, da die Anzahl der Kohlenstoffatome gleich ist.

Die Zuordnung der Peaks (Tab. 30, Abb. 66) erfolgte durch Vergleich mit Referenzsubstanzen und ggf. NMR-spektroskopisch. Es erwies sich als nahezu unmöglich alle vier verschiedenen Mentholdiastereomere im Reaktionsgemisch eindeutig zuzuordnen. Deshalb wurde der Gesamtmentholgehalt der Citronellalreaktionen im Autoklaven aus dem Mentholpeak berechnet. Da die Diastereoselektivität von der Carbonyl-En-Reaktion des Citronellals zu Isopulegolen bestimmt wird, und sich durch die Hydrogenierung der Isopulegole nicht ändert, kann für die Menthole die gleiche Diastereomerenverteilung angenommen werden wie für die Isopulegole. Dies konnte durch Vergleich des Menthol- zu Neo-Menthol-Verhältnis der Citronellalreaktion im Autoklaven mit dem Isopulegol- zu Neo-Isopulegol-Verhältnis bestätigt werden. Infolgedessen konnte der Diastereoselektivitätswert für Isopulegol, zur Berechnung des Gesamtmentholgehaltes der Citronellalreaktion im Autoklaven aus dem Mentholpeak verwendet werden.

Tab. 30: Retentionszeiten

	<b>Substanz</b>	<b>Retentionszeit (min)</b>
<b>1</b>	Undecan	33.2
<b>2</b>	3,7-Dimethyloctanal	34.0
<b>3</b>	Verunreinigung aus Edukt	36.5
<b>4</b>	Citronellal (Edukt)	38.3
<b>5</b>	Isopulegol	39.3
<b>6</b>	Neo-Isopulegol	41.5
<b>7</b>	Neo-Menthol	42.5
<b>8</b>	Neoiso-Isopulegol	43.3
<b>9</b>	Menthol	43.7
<b>10</b>	Isoiso-Isopulegol	45.2
<b>11</b>	3,7-Dimethyloctanol	46.8
<b>12</b>	Citronellol	52.1

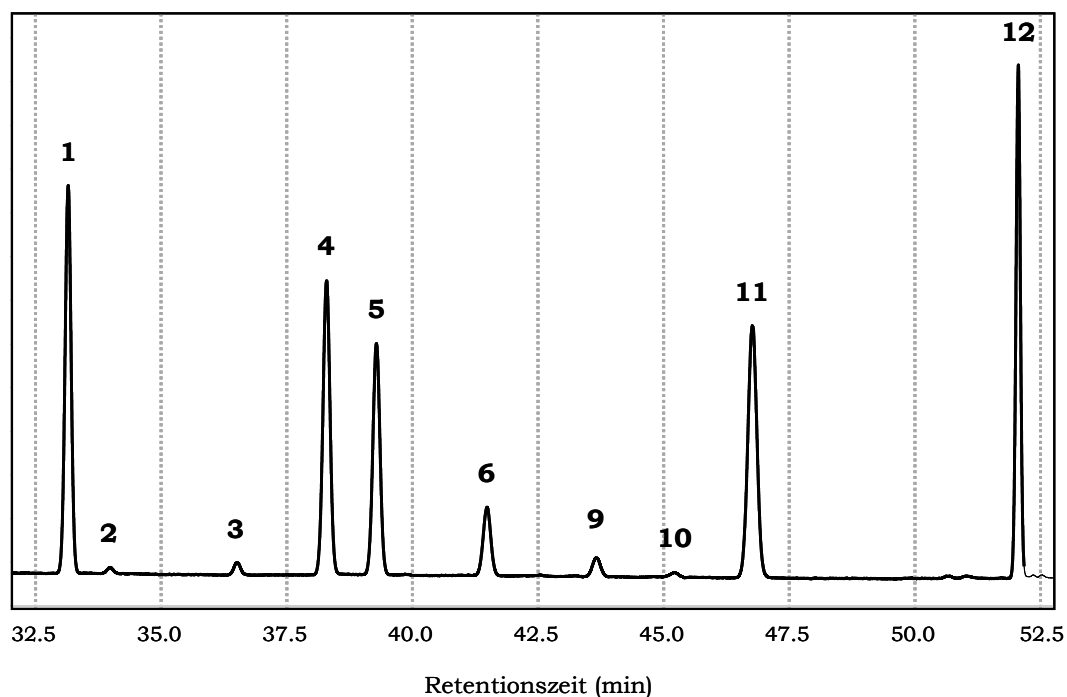


Abb. 66: Beispielchromatogramm

### 7.2.2 Thermoanalyse

Die Thermoanalysen wurden mit einem Netzsch STA 409 C mit einer Heizrate von 10K/min unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Es wurden Platintiegel unter Verwendung eines DTA TG Probenträgersystems (Pt/PtRh10-Thermoelement) eingesetzt.

### 7.2.3 Elementaranalyse (C, H, N, F, Cl)

Die C-, H-, und N-Gehalte wurden mit einem Leco CHNS-932 Analyzer mit VTF-900 Erweiterung bestimmt. Die Fluorid-Gehalte wurden nach Soda-Pottasche-Aufschluss mit einer fluoridsensitiven Elektrode gemessen. Die Chloridbestimmung erfolgte mittels Titration mit Quecksilberperchlorat und Diphenylcarbazon als Indikator.

### 7.2.4 Festkörper MAS NMR Spektroskopie

Alle Festkörper NMR Spektren wurden mit einem Bruker AVANCE 400 Spektrometer mit 2.5mm MAS-Probenkopf aufgenommen. Die Resonanzfrequenzen für  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  und  $^{27}\text{Al}$  betragen 1MHz, 376.4MHz und 104.6MHz. Die chemischen Verschiebungen für  $^1\text{H}$  sind relativ zu Adamantan, die für  $^{19}\text{F}$  relativ zu Chloroform und die von  $^{27}\text{Al}$  relativ zu 1M  $\text{AlNO}_3$ -Lösung angegeben. Die Simulation erfolgte mittels DMFIT (Version 2008) nach [82] .

### 7.2.5 Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)

KBr-Pressling: Aus 1mg Probe und 500mg KBr wurde unter einem Pressdruck von circa 5t ein Pressling hergestellt. Dieser wurde in einem Digilab Excalibur Series FTS5000 IR-spektroskopisch vermessen.

Selbsttragender Pressling: Aus ca. 15mg Probe wurde unter einem Pressdruck von 0.3t ein Pressling hergestellt. Dieser konnte in einer speziellen Apparatur ausgeheizt (bei 0.03mbar), definiert mit Probenmolekülen (z.B. Pyridin, CD<sub>3</sub>CN, Citronellal, H<sub>2</sub>) beladen und IR-spektroskopisch (Thermo Scientific Nicolet iS10) vermessen werden. Zunächst wurden alle Proben bei 80°C und 0.03mbar für 2h ausgeheizt und IR-spektroskopisch vermessen. Im Anschluss erfolgte die Beladung mit Probenmolekülen. Für CD<sub>3</sub>CN und Pyridin wurde jeweils ein Gasvolumen von 1.61ml bei Raumtemperatur mit steigenden Partialdrücken (0.1mbar, 0.2mbar, 0.4mbar, 0.8mbar, 1.5mbar, 3mbar, 6mbar, 12mbar, 24mbar und 50mbar (nur bei CD<sub>3</sub>CN)) dosiert und ein IR-Spektrum aufgenommen. Mit Hilfe der idealen Gasgleichung lässt sich aus den Partialdrücken die Gesamtmenge an zugegebenem Probenmolekül berechnen. Im letzten Schritt wurde der Pressling mit dem Probenmolekül gesättigt, die IR-Zelle evakuiert (0.03mbar) und erneut ein IR-Spektrum aufgenommen. Für die *in situ* Katalyse mit Citronellal wurde die ausgeheizte Probe mit Citronellal bei Raumtemperatur gesättigt, die IR-Zelle evakuiert und nach Erreichen des gewünschten Druckes (0.03mbar) geschlossen. Wenn die Messung unter H<sub>2</sub> erfolgte wurde die IR-Zelle nun mit H<sub>2</sub> gefüllt (2mbar). Die Aufnahme von IR-Spektren erfolgte alle 60min für drei Stunden. Für die Auswertung aller Messungen werden die Extinktionsdifferenzspektren verwendet. D.h. von den Extinktionsspektren der Probe mit Probenmolekül werden die Extinktionsspektren der unbeladenen Probe subtrahiert. Beim direkten Vergleich der Adsorptionsspektren von Citronellal bzw. Citronellal + H<sub>2</sub> an die EM-AHF2.1, wurden die jeweiligen Spektren, soweit möglich, auf die Deformationsschwingungsbanden der CH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>-Gruppen normiert.

### 7.2.6 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit einem Seifert XRD3003TT unter Verwendung der CuK<sub>α</sub>-Strahlung aufgenommen.

### 7.2.7 Stickstoff-Sorptionsisothermen

Die Aufnahme der Adsorptions- und Desorptionsisothermen von N<sub>2</sub> bei 77K erfolgte mit einem ASAP2020 von Micromeretics. Vor der Messung wurden die Proben über Nacht unter Hochvakuum bei 80°C ausgeheizt.

### 7.2.8 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen wurden an einem Jeol JEM-2200FS aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung betrug 200kV und als Emissionsquelle wurde eine *Field Emission Gun (FEG)* eingesetzt. Für die STEM-Aufnahmen wurde ein *high angle annular dark field detektor (HAADF)* verwendet. Die Proben wurden mittels Dip-Coating (3mg Katalysator resuspendiert in 1ml THF) auf Kohle-Lochfilm-Netzchen (3.05mm Cu-Netzchen, 300 mesh) aufgebracht.

### 7.2.9 H<sub>2</sub>-Chemisorption

Etwa 200mg der Katalysatoren wurden in einem Glasreaktor bei 80°C für zwei Stunden unter Argonfluss (25ml/min) ausgeheizt. Die anschließende Wasserstoffchemisorption erfolgte isotherm bei 70°C für Pd bzw. 25°C für Pt. In einem Intervall von fünf Minuten wurden nun definierte Wasserstoffpulse in den Argonstrom gegeben. Der Gasstrom wurde im Anschluss durch einen TCD-Detektor geleitet um den Verbrauch zu detektieren. Das Experiment wurde beendet sobald die letzten zwei Wasserstoffpulse nicht adsorbiert wurden.

## 7.3 Verwendete Chemikalien

### 7.3.1 Gase

Ar	Argon	Air Liquide, 5.0
HF	Fluorwasserstoff	Solvay Fluor GmbH
N <sub>2</sub>	Stickstoff	Air Liquide, 5.0
H <sub>2</sub>	Wasserstoff	Air Liquide, 5.0

### 7.3.2 Flüssigkeiten

C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	3,7-Dimethyloctanol	Fluka, purum, >98%
C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	Citronellal	Acros, 93%, pract.
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	Citronellol	Acros, 95%
HF/H <sub>2</sub> O	Flusssäure 40%	Fluka
HF/H <sub>2</sub> O	Flusssäure 71%	Aldrich
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	Isopropanol	Fluka, 99.8%
C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	Isopulegole	Acros, tech.
CH <sub>4</sub> O	Methanol	Aldrich, 99.6%
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Tetrahydrofuran (THF)	ABCR, 99%
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Toluol	Acros, für HPLC, 99.99%
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Undecan	Aldrich, ≥99%

### 7.3.3 Feststoffe

C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	DL-Menthol	Acros, 99%
KBr	Kaliumbromid	Aldrich, 99%
Al(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub>	Aluminiumtriisopropoxide	Aldrich, 98%
Pd(OAc) <sub>2</sub>	Palladiumacetat	Aldrich, 99%
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> *6H <sub>2</sub> O	Hexachloroplatinsäure	Acros, 99.9%
AgNO <sub>3</sub>	Silberniträt	Altbestände, DDR
HAuCl <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O	Tetrachlorogoldsäure	Aldrich, 99.9%

## 7.4 Katalyse

### 7.4.1 Citronellal im Thermomixer (eine Stufe)

Für die Isomerisierungsreaktion von Citronellal zu Isopulegol (Carbonyl-En-Reaktion) wurden zunächst 20mg (~0.2mmol) Katalysator in ein Zentrifugenröhrchen eingewogen und für zwei Stunden bei 80°C und  $10^{-3}$ mbar vorbehandelt. Nach Zugabe der frisch hergestellten Eduktlösung (2.0ml Toluol, 0.2ml (1.0mmol) Citronellal, 0.1ml Undecan) wurde die Reaktion für sechs Stunden bei 80°C und 600rpm im Thermomixer (Eppendorf Thermomixer comfort) durchgeführt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch im Eisbad abgekühlt, mittels Spritzenfilter vom Katalysator separiert und gaschromatographisch analysiert (siehe 7.2.1).

### 7.4.2 Citronellal im Autoklaven (zwei Stufen)

Für die zweistufige Reaktion von Citronellal zu Menthol über Isopulegol wurden zunächst 100mg (~1.0mmol) Katalysator für zwei Stunden bei 80°C und  $10^{-3}$ mbar vorbehandelt. Nach Zugabe der frisch hergestellten Eduktlösung (10.0ml Toluol, 1.0ml (5.0mmol) Citronellal, 0.5ml Undecan) wurde die Reaktion für sechs Stunden bei 80°C, 400rpm und 10bar  $H_2$  im Autoklaven (Parr Instrument Company, Serie 5500, Hochdruckkompaktmikroreaktor 25ml mit Glaseinsatz und PTFE-beschichteter Rührwelle) durchgeführt. Nach dem Abkühlen (~30min) wurde das Reaktionsgemisch mittels Spritzenfilter vom Katalysator separiert und gaschromatographisch analysiert (siehe 7.2.1).

### 7.4.3 Citral im Autoklaven (drei Stufen)

Für die Reaktion von Citral mit den Katalysatoren wurden 50mg (~0.5mmol) des vorbehandelten (80°C,  $10^{-3}$ mbar, 2h) Katalysators mit 0.5ml Citronellal (2.5mmol) und 5ml Toluol unter 10atm  $H_2$  bei 100°C für 24h zur Reaktion gebracht. Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte gaschromatographisch (HP 9870 Gaschromatograph mit einer 50m langen Silica CP-Wax 58 (FFAP) CB Säule).



## Literaturverzeichnis

- [1] Coman, S. M.; Wuttke, S.; Vimont, A.; Daturi, M. und Kemnitz, E. (2008): Catalytic Performance of Nanoscopic, Aluminium Trifluoride-Based Catalysts in the Synthesis of (all-rac)- $\alpha$ -Tocopherol, *Advanced Synthesis & Catalysis* (Band 350), Nr. 16
- [2] **Römpf, H. (2012): Römpf Online, Hulpke, H., Georg Thieme Verlag**
- [3] Kemnitz, E.; Gross, U.; Rudiger, S. und Shekar, C. S. (2003): Amorphe Metallfluoride mit aussergewöhnlich großer spezifischer Oberfläche, *Angewandte Chemie* (Band 115), Nr. 35, Seite 4383-4386
- [4] Rüdiger, S.; Eltanany, G.; Groß, U. und Kemnitz, E. (2007): Real sol-gel synthesis of catalytically active aluminium fluoride, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (Band 41), Nr. 3, Seite 299-311
- [5] Teinz, K.; Wuttke, S.; Boerno, F.; Eicher, J. und Kemnitz, E. (2011): Highly selective metal fluoride catalysts for the dehydrohalogenation of 3-chloro-1, 1, 1, 3-tetrafluorobutane, *Journal of Catalysis* (Band 282), Seite 175-182
- [6] Stosiek, C.; Scholz, G.; Eltanany, G.; Bertram, R. und Kemnitz, E. (2008): Novel Synthesis and Thermal Behavior of Aluminum Hydroxy Fluorides  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$ , *Chemistry of Materials* (Band 20), Nr. 17, Seite 5687-5697
- [7] Wuttke, S.; Coman, S. M.; Scholz, G.; Kirmse, H.; Vimont, A.; Daturi, M.; Schroeder, S. L. M. und Kemnitz, E. (2008): Novel Sol-Gel Synthesis of Acidic  $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$  Materials, *Chemistry-A European Journal* (Band 14), Nr. 36
- [8] Kemnitz, E.; Wuttke, S. und Coman, S. M. (2011): Tailor-Made  $\text{MgF}_2$ -Based Catalysts by Sol-Gel Synthesis, *European Journal of Inorganic Chemistry* (Band 2011), Nr. 31, Seite 4773-4794
- [9] Wuttke, S.; Coman, S. M.; Krohnert, J.; Jentoft, F. C. und Kemnitz, E. (2010): Sol-gel prepared nanoscopic metal fluorides—a new class of tunable acid-base catalysts, *Catalysis Today* (Band 152), Nr. 1-4, Seite 2-10
- [10] Coman, S. M.; Patil, P.; Wuttke, S. und Kemnitz, E. (2009): Cyclisation of citronellal over heterogeneous inorganic fluorides—highly chemo- and diastereoselective catalysts for ( $\pm$ )-isopulegol, *Chemical Communications* (Band 2009), Nr. 4, Seite 460-462
- [11] Ertl, G.; Knözinger, H. und Weitkamp, J. (2008): *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 9783527312412
- [12] Schmidt, H. K. (2001): Das Sol-Gel-Verfahren, *Chemie in unserer Zeit* (Band 35), Nr. 3, Seite 176-185
- [13] de Jong, K. P. (2009): *Synthesis of solid catalysts*, Wiley-VCH, ISBN: 3527626867
- [14] Rüdiger, S. und Kemnitz, E. (2008): The fluorolytic sol-gel route to metal fluorides—a versatile process opening a variety of application fields, *Dalton Trans.*, Nr. 9, Seite 1117-1127

- [15] Leffingwell, J. C. und Shackelford, R. E. (1974): Laevo-Menthol, syntheses and organoleptic properties, *Cosmetics and Perfumery* (Band 89), Nr. 6, Seite 69
- [16] Pybus, D. und Sell, C. (1999): *The chemistry of fragrances*, Royal Society of Chemistry, ISBN: 0854045287
- [17] **Fleischer, J.; Bauer, K. und Hopp, R. (1971): DE 2109456, Haarmann&Reimer.**
- [18] Noyori, Ryoji (2002): *Asymmetric Catalysis: Science and Opportunities* (Nobel Lecture), *Angewandte Chemie International Edition* (Band 41), Nr. 12, Seite 2008-2022
- [19] **Otsuka, S.; Tani, K.; Yamagata, T.; Akutagawa, S.; Kumboyashi, H. und Yagi, M. (1982): EP 68506, Takasago.**
- [20] Nakatani, Y. und Kawashima, K. (1978): A Highly Stereoselective Preparation of l-Isopulegol, *Synthesis* (Band 1978), Nr. 2, Seite 147-148
- [21] **Iwata, T.; Okeda, Y. und Hori, Y. (2002): EP 1225163 A2, Takasago.**
- [22] Snider, B. B. (1980): Lewis-acid catalyzed ene reactions, *Accounts of Chemical Research* (Band 13), Nr. 11, Seite 426-432
- [23] Mikami, K. und Shimizu, M. (1992): Asymmetric ene reactions in organic synthesis, *Chemical reviews* (Band 92), Nr. 5, Seite 1021-1050
- [24] Oppolzer, Wolfgang und Snieckus, Victor (1978): *Intramolecular Ene Reactions in Organic Synthesis*, *Angewandte Chemie International Edition in English* (Band 17), Nr. 7, Seite 476-486
- [25] Chuah, G. K.; Liu, S. H.; Jaenicke, S. und Harrison, L. J. (2001): Cyclisation of citronellal to isopulegol catalysed by hydrous zirconia and other solid acids, *Journal of Catalysis* (Band 200), Nr. 2, Seite 352-359
- [26] Jacob, R. G.; Perin, G.; Loi, L. N.; Pinno, C. S. und Lenardao, E. J. (2003): Green synthesis of (-)-isopulegol from (+)-citronellal: application to essential oil of citronella, *Tetrahedron letters* (Band 44), Nr. 18, Seite 3605-3608
- [27] Mäki-Arvela, Päivi; Kumar, Narendra; Nieminen, Ville; Sjöholm, Rainer; Salmi, Tapio und Murzin, Dmitry Yu (2004): Cyclization of citronellal over zeolites and mesoporous materials for production of isopulegol, *Journal of Catalysis* (Band 225), Nr. 1, Seite 155-169
- [28] da Silva, K. A.; Robles-Dutenhefner, P. A.; Sousa, E.; Kozhevnikova, E. F.; Kozhevnikov, I. V. und Gusevskaya, E. V. (2004): Cyclization of (+)-citronellal to (-)-isopulegol catalyzed by H3PW12O40SiO2, *Catalysis Communications* (Band 5), Nr. 8, Seite 425-429
- [29] Mertens, P.; Verpoort, F.; Parvulescu, A. N. und De Vos, D. (2006): Pt/H-beta zeolites as productive bifunctional catalysts for the one-step citronellal-to-menthol conversion, *Journal of Catalysis* (Band 243), Nr. 1, Seite 7-13
- [30] da Silva Rocha, K. A.; Robles-Dutenhefner, P. A.; Sousa, E.; Kozhevnikova, E. F.; Kozhevnikov, I. V. und Gusevskaya, E. V. (2007): Pd-heteropoly acid as a bifunctional heterogeneous catalyst for one-pot conversion of citronellal to menthol, *Applied Catalysis A: General* (Band 317), Nr. 2, Seite 171-174

- [31] Negoï, A.; Wuttke, S.; Kemnitz, E.; Macovei, D.; Parvulescu, V. I.; Teodorescu, C. M. und Coman, S. M. (2010): Eintopfsynthese von Menthol in Gegenwart eines hoch diastereoselektiven Au/MgF<sub>2</sub> Katalysators, *Angewandte Chemie* (Band 122), Nr. 44, Seite 8311-8315
- [32] Cirujano, F. G.; i Xamena, F. X. L. und Corma, A. (2012): MOFs as multi-functional catalysts: One-pot synthesis of menthol from citronellal over a bi-functional MIL-101 catalyst, *Dalton Trans.* (Band 41), Seite 4249
- [33] Nie, Y.; Chuah, G. K. und Jaenicke, S. (2006): Domino-cyclisation and hydrogenation of citronellal to menthol over bifunctional Ni/Zr-Beta and Zr-beta/Ni-MCM-41 catalysts, *Chemical communications*, Nr. 7, Seite 790-792
- [34] Cortés, C. B.; Galván, V. T.; Pedro, S. S. und Garcia, T. V. (2011): One pot synthesis of menthol from citronellal on nickel sulfated zirconia catalysts, *Catalysis Today* (Band 172), Seite 21-26
- [35] Iosif, F.; Coman, S.; Parvulescu, V.; Grange, P.; Delsarte, S.; De Vos, D. und Jacobs, P. (2004): Ir-Beta zeolite as a heterogeneous catalyst for the one-pot transformation of citronellal to menthol, *Chemical communications*, Nr. 11, Seite 1292-1293
- [36] Neatu, F.; Coman, S.; Parvulescu, V. I.; Poncelet, G.; De Vos, D. und Jacobs, P. (2009): Heterogeneous Catalytic Transformation of Citronellal to Menthol in a Single Step on Ir-Beta Zeolite Catalysts, *Topics in Catalysis* (Band 52), Nr. 9, Seite 1292-1300
- [37] Milone, C.; Gangemi, C.; Ingoglia, R.; Neri, G. und Galvagno, S. (1999): Role of the support in the hydrogenation of citronellal on ruthenium catalysts, *Applied Catalysis A: General* (Band 184), Nr. 1, Seite 89-94
- [38] Milone, C.; Gangemi, C.; Neri, G.; Pistone, A. und Galvagno, S. (2000): Selective one step synthesis of (-) menthol from (+) citronellal on Ru supported on modified SiO<sub>2</sub>, *Applied catalysis. A, General* (Band 199), Nr. 2, Seite 239-244
- [39] Trasarti, A. F.; Marchi, A. J. und Apestegui'a, C. R. (2004): Highly selective synthesis of menthols from citral in a one-step process, *Journal of Catalysis* (Band 224), Nr. 2, Seite 484-488
- [40] Mäki-Arvela, Päivi; Kumar, Narendra; Kubicka, David; Nasir, Ali; Heikkilä, Teemu; Lehto, Vesa-Pekka; Sjöholm, Rainer; Salmi, Tapio und Murzin, Dmitry Yu (2005): One-pot citral transformation to menthol over bifunctional micro- and mesoporous metal modified catalysts: Effect of catalyst support and metal, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (Band 240), Seite 72-81
- [41] Trasarti, A. F.; Marchi, A. J. und Apesteguia, C. R. (2007): Design of catalyst systems for the one-pot synthesis of menthols from citral, *Journal of Catalysis* (Band 247), Nr. 2, Seite 155-165
- [42] Nie, Y.; Jaenicke, S. und Chuah, G. K. (2009): Zr-Zeolite Beta: A New Heterogeneous Catalyst System for the Highly Selective Cascade Transformation of Citral to (±)-Menthol, *Chemistry-A European Journal* (Band 15), Nr. 8
- [43] Aramendia, M. A.; Borau, V.; Jimenez, C.; Marinas, J. M.; Porras, A. und Urbano, F. J. (1997): Selective liquid-phase hydrogenation of citral over supported palladium, *Journal of Catalysis* (Band 172), Nr. 1, Seite 46-54

- [44] Milone, C.; Tropeano, M. L.; Gulino, G.; Neri, G.; Ingoglia, R. und Galvagno, S. (2002): Selective liquid phase hydrogenation of citral on Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Chemical Communications*, Nr. 8, Seite 868-869
- [45] Aumo, J.; Oksanen, S.; Mikkola, J. P.; Salmi, T. und Murzin, D. Y. (2005): Hydrogenation of citral over activated carbon cloth catalyst, *Industrial & engineering chemistry research* (Band 44), Nr. 14, Seite 5285-5290
- [46] Steffan, M.; Jakob, A.; Claus, P. und Lang, H. (2009): Silica supported silver nanoparticles from a silver (I) carboxylate: Highly active catalyst for regioselective hydrogenation, *Catalysis Communications* (Band 10), Nr. 5, Seite 437-441
- [47] Ekou, T.; Ekou, L.; Vicente, A.; Lafaye, G.; Pronier, S.; Especel, C. und Marécot, P. (2011): Citral hydrogenation over Rh and Pt catalysts supported on TiO<sub>2</sub>: Influence of the preparation and activation protocols of the catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (Band 337), Seite 82-88
- [48] Ekou, T.; Flura, A.; Ekou, L.; Especel, C. und Royer, S. (2012): Selective hydrogenation of citral to unsaturated alcohols over mesoporous Pt/Ti-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Effect of the reduction temperature and of the Ge addition, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*
- [49] Claus, P. (2005): Heterogeneously catalysed hydrogenation using gold catalysts, *Applied Catalysis A: General* (Band 291), Nr. 1, Seite 222-229
- [50] Mohammad, A. B.; Yudanov, I. V.; Lim, K. H.; Neyman, K. M. und Rösch, N. (2008): Hydrogen Activation on Silver: A Computational Study on Surface and Subsurface Oxygen Species, *The Journal of Physical Chemistry C* (Band 112), Nr. 5, Seite 1628-1635
- [51] Ruediger, S. K.; Groß, U.; Feist, M.; Prescott, H. A.; Shekar, S. C.; Troyanov, S. I. und Kemnitz, E. (2004): Non-aqueous synthesis of high surface area aluminium fluoride-a mechanistic investigation, *J. Mater. Chem.* (Band 15), Nr. 5, Seite 588-597
- [52] Herron, N. und Farneth, W. E. (1996): The design and synthesis of heterogeneous catalyst systems, *Advanced Materials* (Band 8), Nr. 12, Seite 959-968
- [53] König, R. (2009): Lokale Strukturen nanoskopischer Aluminiumalkoxidfluoride und chemisch verwandter kristalliner Verbindungen, *disserta Verlag*, ISBN: 394210900X
- [54] **(2008): NIST Chemistry WebBook - NIST Standard Reference Database Number 69, U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America**
- [55] **Stosiek, C. (2010): Struktur und Eigenschaften von nanoskopischen Metall (hydroxid) fluorid-Aluminiumoxid-Kompositen, Univ., Diss., published on edoc: 2010-09-10T08:42:00Z, access: 2012-05-31T14:30:58Z**
- [56] Dambournet, D.; Demourgues, A.; Martineau, C.; Durand, E.; Majimel, J.; Vimont, A.; Leclerc, H.; Lavalley, J. C.; Daturi, M. und Leguin, C. (2008): Structural investigations and acidic properties of high surface area pyrochlore aluminium hydroxyfluoride, *J. Mater. Chem.* (Band 18), Nr. 21, Seite 2483-2492

- [57] König, R.; Scholz, G.; Pawlik, A.; Jäger, C.; van Rossum, B.; Oschkinat, H. und Kemnitz, E. (2008): Crystalline aluminum hydroxy fluorides: structural insights obtained by high field solid state NMR and trend analyses, *The Journal of Physical Chemistry C* (Band 112), Nr. 40, Seite 15708-15720
- [58] Dressler, M.; Nofz, M.; Malz, F.; Pauli, J.; Jäger, C.; Reinsch, S. und Scholz, G. (2007): Aluminum speciation and thermal evolution of aluminas resulting from modified Yoldas sols, *Journal of Solid State Chemistry* (Band 180), Nr. 9, Seite 2409-2419
- [59] König, R.; Scholz, G.; Pawlik, A.; Jäger, C.; van Rossum, B. und Kemnitz, E. (2009): Identification of  $\text{AlF}_x$  (OR)  $y$  Species in Strongly Disordered Aluminum Isopropoxide Fluoride Solids: A Field-Dependent MAS NMR Study, *Journal of physical chemistry. C* (Band 113), Nr. 35, Seite 15576-15585
- [60] König, R.; Scholz, G. und Kemnitz, E. (2009): Local Structural Changes in Aluminum Isopropoxide Fluoride Xerogels and Solids as a Consequence of the Progressive Fluorination Degree, *The Journal of Physical Chemistry C* (Band 113), Nr. 16, Seite 6426-6438
- [61] König, R.; Scholz, G.; Bertram, R. und Kemnitz, E. (2008): Crystalline aluminium hydroxy fluorides--Suitable reference compounds for  $^{19}\text{F}$  chemical shift trend analysis of related amorphous solids, *Journal of Fluorine Chemistry* (Band 129), Nr. 7, Seite 598-606
- [62] Scholz, G.; Brehme, S.; König, R.; Heidemann, D. und Kemnitz, E. (2010): Crystalline Aluminum Hydroxide Fluorides  $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}\text{H}_2\text{O}$ : Structural Insights from  $^1\text{H}$  and  $^2\text{H}$  Solid State NMR and Vibrational Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry C* (Band 114), Nr. 23, Seite 10535-10543
- [63] Freude, D.; Hunger, M.; Pfeifer, H. und Schwieger, W. (1986):  $^1\text{H}$  MAS NMR studies on the acidity of zeolites, *Chemical physics letters* (Band 128), Nr. 1, Seite 62-66
- [64] Hunger, M.; Ernst, S.; Steuernagel, S. und Weitkamp, J. (1996): High-field  $^1\text{H}$  MAS NMR investigations of acidic and non-acidic hydroxyl groups in zeolites H-Beta, H-ZSM-5, H-ZSM-58 and H-MCM-22, *Microporous materials* (Band 6), Nr. 5-6, Seite 349-353
- [65] **(2012): Research Information Database (RIODB), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)**
- [66] Günzler, H. und Heise, H.M. (1996): IR-Spektroskopie, Dritte neubearbeitete. Auflage, VCH, ISBN: 3527287590
- [67] Volkmann, H. (1972): Handbuch der Infrarot-Spektroskopie, Verlag Chemie, ISBN: 3527253963
- [68] Kline Jr, C. H. und Turkevich, J. (1944): The vibrational spectrum of pyridine and the thermodynamic properties of pyridine vapors, *Journal of Chemical Physics* (Band 12), Seite 300-309
- [69] Chen, J.; Thomas, J. M. und Sankar, G. (1994): IR spectroscopic study of  $\text{CD}_3\text{CN}$  adsorbed on ALPO-18 molecular sieve and the solid acid catalysts SAPO-18 and MeAPO-18, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* (Band 90), Nr. 22, Seite 3455-3459

- [70] Pelmenschikov, A. G.; Van Santen, R. A.; Janchen, J. und Meijer, E. (1993): Acetonitrile-d<sub>3</sub> as a probe of Lewis and Brønsted acidity of zeolites, *The Journal of Physical Chemistry* (Band 97), Nr. 42, Seite 11071-11074
- [71] Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G. und Venturelli, B. (1998): Surface area and pore texture of catalysts, *Catalysis Today* (Band 41), Nr. 1-3, Seite 207-219
- [72] Brunauer, S.; Emmet, P. H. und Teller, E. (1938): The adsorption of gases in Multimolecular Layer, *Journal of American Chemical Society* (Band 60), Seite 39
- [73] Breyer, T. (2003): Rheologische und EPR-spektroskopische Untersuchungen zum Einfluss von pH-Wert und Dotierung auf die Kinetik der Sol-Gel-Umwandlung in TEOS-Gelen, Friedrich-Schiller-Universität Jena
- [74] Wuttke, S.; Scholz, G.; Rüdiger, S. und Kemnitz, E. (2007): Variation of sol-gel synthesis parameters and their consequence for the surface area and structure of magnesium fluoride, *J. Mater. Chem.* (Band 17), Nr. 47, Seite 4980-4988
- [75] Holleman, A. F.; Wiberg, E. und Wiberg, N. (2007): *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter
- [76] Holzwarth, U. und Gibson, N. (2011): The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation', *Nature Nanotechnology* (Band 6), Nr. 9, Seite 534-534
- [77] Williams, D. B. und Carter, C. B. (2009): *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Springer, ISBN: 978-0-387-76500-6
- [78] Gruber, H. L. und Hausen, A. (1966): Zur selektiven Bestimmung spezifischer Metalloberflächen, *Colloid & Polymer Science* (Band 214), Nr. 1, Seite 66-78
- [79] Ichikawa, S.; Poppa, H. und Boudart, M. (1985): Disproportionation of CO on small particles of silica-supported palladium, *Journal of Catalysis* (Band 91), Nr. 1, Seite 1-10
- [80] Plomp, A. J.; Vuori, H.; Krause, A. O. I.; de Jong, K. P. und Bitter, J. H. (2008): Particle size effects for carbon nanofiber supported platinum and ruthenium catalysts for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde, *Applied Catalysis A: General* (Band 351), Nr. 1, Seite 9-15
- [81] Pajonk, G. M. (2000): Contribution of spillover effects to heterogeneous catalysis, *Applied Catalysis A: General* (Band 202), Nr. 2, Seite 157-169
- [82] Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calve, S.; Alonso, B.; Durand, J. O.; Bujoli, B.; Gan, Z. und Hoatson, G. (2002): Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra, *Magnetic Resonance in Chemistry* (Band 40), Nr. 1, Seite 70-76